



студентам
высших
учебных
заведений

В.А. Чиж Н.Б. Карницкий
А.В. Нерезько

Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС



В.А. Чиж, Н.Б. Карницкий, А.В. Нерезько

Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС

*Допущено
Министерством образования
Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов*



Минск
«Вышэйшая школа»

УДК 621.3(075.8)
ББК 31.3я73
Ч-59

Рецензенты: кафедра энергосбережения, гидравлики и теплотехники Белорусского государственного технологического университета (заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор *В.И. Володин*); начальник производственно-технического отдела Проектного научно-исследовательского Республиканского унитарного предприятия «Белнипиэнергопром» кандидат технических наук *В.М. Сыропуцинский*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Чиж, В. А.

Ч-59 Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС : учеб. пособие / В. А. Чиж, Н. Б. Карницкий, А. В. Нерезько. – Минск : Выш. шк., 2010. – 351 с. : ил.
ISBN 978-985-06-1877-1.

Освещены основные методы и способы очистки природных вод от примесей, используемые в энергетике с учетом особенностей АЭС. Рассмотрены вопросы организации надежной и экономичной работы теплоэнергетического оборудования. Выделены специфические особенности ведения водно-химического режима.

Для студентов высших учебных заведений по специальностям «Паротурбинные установки атомных электрических станций», «Тепловые электрические станции». Будет полезно инженерно-техническим работникам энергетической отрасли.

УДК 621.3(075.8)
ББК 31.3я73

ISBN 978-985-06-1877-1

© Чиж В.А., Карницкий Н.Б.,
Нерезько А.В., 2010
© Издательство «Вышэйшая школа», 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
Глава I. Общая характеристика природных и технологических вод.....	9
1.1 Выбор и характеристика источников водоснабжения ТЭС и АЭС.....	9
1.2 Характеристика примесей природных и технических вод.....	10
1.3 Показатели качества воды	13
1.4 Действие радиоактивных излучений на водяной теплоноситель, радиационно-химические реакции	21
Глава II. Процессы, технологические схемы, оборудование предварительной очистки воды на ВПУ	26
2.1 Физико-химические основы процесса коагуляции коллоидных примесей воды.....	27
2.2 Факторы, определяющие эффективность процесса коагуляции	28
2.3 Способы проведения коагуляции воды.....	32
2.4 Умягчение воды методами осаждения	35
2.5 Фильтрование воды	37
2.6 Полный цикл работы осветлительного фильтра	39
2.7 Основное оборудование предочистки	41
2.8 Намывные фильтры.....	45
2.9 Электромагнитные фильтры	47
2.10 Способы удаления железа в природных водах.....	48
Глава III. Процессы, технологические схемы, оборудование для обработки воды методом ионного обмена.....	51
3.1 Физико-химические основы ионного обмена.....	51
3.2 Материалы для ионитной обработки воды и их характеристики.....	54
3.3 Особенности применения ионообменных материалов на АЭС.....	56
3.4 Процессы ионного обмена.....	60
3.5 Полный цикл работы ионитного фильтра.....	65
3.6 Противоточные технологии очистки воды	67
3.7 Технологические схемы умягчения воды и области их применения.....	71
3.8 Технологические схемы химического обессоливания воды.....	75
3.9 Основное оборудование схем химического умягчения и обессоливания воды.....	77
3.10 Компоновка оборудования ВПУ	83
3.11 Краткая характеристика сточных вод ВПУ электростанций	86
ГЛАВА IV. Мембранные технологии в теплоэнергетике	88
4.1 Баромембранные процессы	88
4.2 Мембранные аппараты и установки.	93
4.3 Загрязнение мембран при эксплуатации	97
4.4 Электромембранные процессы	98
ГЛАВА V. Термическое обессоливание воды	103
5.1 Испарители кипящего типа	103
5.2 Испарители мгновенного вскипания	105
5.3 Включение испарителей в тепловую схему паротурбинной установки.....	107
5.4 Использование метода дистилляции в системе водоподготовки и концентрирования жидких радиоактивных отходов АЭС	109
Глава VI. Удаление из воды растворенных газов.....	113

6.1. Декарбонизаторы	114
6.2. Термическая деаэрация	115
6.3. Химические методы дегазации воды	120
Глава VII. Системы спецводоочисток энергоблоков с реакторами ВВЭР	123
7.1 Система СВО-1	123
7.2 Система СВО-2	125
7.3 Система СВО-3	126
7.4 Система СВО-4	128
7.5 Система СВО-5	129
7.6 Система СВО-6	130
7.7 Система СВО-7	132
Глава VIII. Водно-химические режимы ТЭС и АЭС	139
8.1 Задачи организации ВХР ТЭС и АЭС	139
8.2 Влияние водно-химического режима на работу оборудования ТЭС и АЭС	140
8.3 Водно-химический комплекс ТЭС и АЭС	143
Глава IX. Образование отложений на поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС, способы их предотвращения и удаления	146
9.1 Состав, структура и свойства отложений	146
9.2 Общая характеристика щелочноземельных накипей	147
9.3 Условия образования железоокисных и железофосфатных отложений	150
9.4 Условия образования легкорастворимых соединений	153
9.5 Специфика образования отложений на внутренних поверхностях котлов барabanного и прямоточного типа	153
9.6 Образование и распределение отложений по паровому тракту турбин	155
9.8 Образование активных и неактивных отложений в системах ядерных энергетических реакторов	161
9.9 Образование отложений на твэлах реактора	163
9.10. Образование радиоактивных отложений вне активной зоны реактора	165
9.11 Распределение отложений по длине парогенераторов АЭС	168
9.12 Удаление отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС	168
9.13 Удаление радиоактивных отложений из систем энергоблоков с реакторами ВВЭР	173
9.14 Химические отмывки парогенераторов АЭС	175
9.15 Высокотемпературная дезактивация и химическая промывка оборудования АЭС	178
9.16 Коррозия пароводяного тракта АЭС при химических промывках оборудования	179
Глава X. Коррозия теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС	181
10.1 Основные положения по коррозии металлов в теплоэнергетике	181
10.2 Влияние внутренних и внешних факторов на скорость электрохимической коррозии	184
10.3 Коррозия тракта питательной воды и конденсата	187
10.4 Виды и причины коррозии металла парогенераторов	190
10.5 Коррозия труб пароперегревателей паровых котлов ТЭС	196
10.6 Коррозия паровых турбин ТЭС и АЭС	198
10.7 Коррозия конденсаторов турбин	199

10.8 Коррозия ядерного реактора АЭС	201
10.9 Особенности коррозионных повреждений теплообменных труб парогенераторов АЭС	205
10.10 Коррозия конденсаторов турбин и теплообменных аппаратов АЭС.....	207
10.11 Стояночная коррозия теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС	208
10.12 Стояночная коррозия пароводяного тракта АЭС.....	211
10.13 Основные методы консервации теплоэнергетического оборудования (ТЭО).....	212
Глава XI. Водно-химические режимы энергетических котлов ТЭС	220
11.1 Методы коррекционной обработки котловой и питательной воды.	220
11.2 Технические мероприятия по обеспечению чистоты насыщенного пара	227
11.3 Организация ВХР энергетических котлов барабанного типа.....	237
11.4 Хеламиновый водно-химический режим.....	241
11.5 Перспективные водные режимы барабанных котлов	242
11.6 Водно-химические режимы прямоточных котлов сверхкритического давления.....	244
Глава XII. Водные режимы контуров энергоблоков с реакторами типа ВВЭР	250
12.1 Задачи водно-химических режимов энергоблоков АЭС	250
12.2 Водно-химический режим первого контура АЭС.....	253
12.3 Водно-химический режим второго контура АЭС	269
Список литературы	285

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям «Тепловые электрические станции» и «Паротурбинные установки атомных электрических станций». Оно может быть полезно также для инженерно-технических работников энергетической отрасли. Пособие состоит условно из двух частей.

В первой – представлена характеристика природных и технологических вод, используемых в технологических контурах ТЭС и АЭС. Рассмотрены процессы и технологические схемы оборудования установок предварительной очистки воды. Большое внимание уделено методам ионного обмена, включая противоточные технологии обессоливания воды. К физическим методам обработки воды относятся термический метод и мембранные (баро- и электромембранные) технологии.

Студенты познакомятся также с физическими и химическими способами удаления из воды коррозионно-агрессивных газов. Отдельный параграф посвящен проблемам переработки жидких радиоактивных отходов на АЭС с реакторами ВВЭР.

Во второй части учебного пособия содержится материал по обеспечению надежной и экономичной работы теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС. Рассмотрены причины образования различных видов отложений на теплообменных поверхностях оборудования, способы предотвращения и удаления этих отложений из теплообменного оборудования ТЭС, а также удаление радиоактивных отложений из систем энергоблоков с реакторами ВВЭР.

Представлены причины возникновения в пароводяных трактах электростанций коррозионно-эрозионных процессов, приводящих не только к снижению надежности, но нередко и к аварийным ситуациям, и способы их устранения.

В отдельной главе приведены основные методы коррекции теплоносителя на ТЭС и АЭС. Рассмотрены принципы ведения водно-химических режимов энергетических котлов барабанного и прямоточного типа, а также первого и второго контуров АЭС с реакторами типа ВВЭР.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Надежная и безопасная эксплуатация современных ядерных реакторов, парогенераторов ТЭС, турбин, являющихся основой тепловых и атомных электрических станций, в значительной мере зависит от качества теплоносителя. Рабочей средой таких электростанций является вода, которая широко используется в качестве удобного теплоносителя основных контуров ТЭС и АЭС, а так же для создания вакуума в конденсаторах турбин. В качестве охладителя она циркулирует в системах охлаждения электрогенераторов, питательных электронасосов, маслоохладителях и т.д.

Требования к качеству воды в каждом конкретном случае различно. Если в системах охлаждения она практически не обрабатывается, то для использования в основных циклах ТЭС и АЭС проходит полную тщательную очистку от всех категорий примесей. На АЭС применение воды, кроме того, связано с решением проблем подавления радиолиза воды, переработки жидких радиоактивных отходов.

ГЛАВА I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД

1.1 Выбор и характеристика источников водоснабжения ТЭС и АЭС

При проектировании ТЭС и АЭС характеристика источника водоснабжения является одним из основных факторов, определяющих выбор площадки для строительства. При наличии нескольких возможных водоисточников, конкретное решение принимается на основании технико-экономических расчетов с учетом всех специфических условий. При этом учитывают не только нужды химводоподготовки, но и водопотребление электростанции в целом.

Возможными источниками водоснабжения ТЭС и АЭС являются:

- воды поверхностных источников (реки, озера, водохранилища);
- грунтовые воды (воды артезианских скважин не питьевого качества);

Значительная часть выпадающей дождевой воды, а так же талая вода, просачивается в почву. Там она растворяет содержащиеся в почвенном слое органические вещества и насыщается кислородом. Глубже находятся песчаные, глинистые, известняковые слои. В них органические вещества по большей части отфильтровываются, но вода начинает насыщаться солями и микроэлементами.

В наиболее значительных количествах в грунтовых водах содержатся, как правило: кальций, магний, натрий, калий, железо и в меньшей степени марганец (катионы). Вместе с распространенными в воде анионами – карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами и хлоридами – они образуют соли. Концентрация солей зависит от глубины. Грунтовые воды характеризуются достаточно высокой минерализацией, жесткостью, низким содержанием органики и практически полным отсутствием микроорганизмов. Поэтому при использовании в качестве источника водоснабжения артезианской воды отпадает необходимость в предварительной ее очистке перед ионообменной обработкой. Кроме того, важным преимуществом этой воды перед поверхностной и очищенной сточной, является стабильный состав истинно-растворенных примесей в течение года, что в значительной степени облегчает эксплуатацию водоподготовительной установки (ВПУ). Однако следует учитывать, что подземные воды обычно содержат большое количество ионов двухвалентного железа, которое при поступлении на поверхность вступает в реакцию с кислородом воздуха и переходит в трудно-растворимые соединения, которые необходимо удалить перед последующими ступенями обработки воды.

При использовании поверхностного источника следует учитывать, что количественный и качественный состав примесей в воде зависит от метеоусловий и подвержен сезонным колебаниям. Так весной (паводок) после вскрытия льда, воды содержат минимальное количество растворенных солей, зато максимальное количество взвешенных веществ, увлекаемых с поверхности почвы талыми водами. В зимний период в результате питания рек и озер подземными водами их солесодержание достигает максимума. В летнее время состав поверхностных вод определяется соотношением

долей поверхностного к подземному стоков. Такое непостоянство количественного и качественного состава примесей в воде существенно усложняет эксплуатацию водоподготовительных установок, процессы на которых в данном случае состоят из двух стадий – предварительная и основная очистка воды от примесей.

Если имеется несколько источников водоснабжения, то выбор производится на основании технико-экономических расчетов, путем сравнения стоимости обработанной воды и возможности обеспечения необходимого ее расхода.

1.2 Характеристика примесей природных и технических вод

Природная вода – сложная дисперсная система, содержащая множество разнообразных минеральных и органических примесей. Она идеальный растворитель.

Уже несколько столетий разрабатываются системы классификации природных вод и способы как можно более краткой характеристики качества воды.

Чем более детально разрабатывалась классификация вод, тем более исследователи удалялись от краткости и ясности.

Создать универсальные индексы определения качества не удалось до сих пор.

Поэтому качество воды, пригодность ее для конкретного использования оценивают по комплексу показателей, которые дают более объективную её характеристику.

Самая простая классификация природных вод основывается на величине их *соле*содержания, согласно которой их делят на три класса:

- пресные воды с содержанием до 1 г/кг;
- солоноватые – содержание 1 – 25 г/кг;
- соленые – содержание более 25 г/кг;

Кроме того **по характеру преобладающего** в природной воде аниона выделены три больших класса вод:

- гидрокарбонатные воды (преобладают анионы HCO_3^- или сумма анионов HCO_3^- и CO_3^{2-});
- сульфатные воды (преобладают анионы SO_4^{2-});
- хлоридные воды (преобладают анионы Cl^-).

По степени дисперсности (крупности) примеси подразделяют на грубо-, коллоидно- и молекулярнодисперсные.

Грубодисперсные примеси образуют с водой гетерогенную систему и состоят из глинистых веществ, песка, органических веществ. Удаляются путем фильтрования.

Коллоиднодисперсные вещества также образуют с водой гетерогенную систему, имеют весьма малые размеры частиц, равномерно распределены по объему воды и их дисперсный состав в течение длительного времени не изменяется. Частицы не видны даже при самом большом увеличении в микроскоп. В коллоидном состоянии находятся различные формы кремниевой кислоты, соединения алюминия, железа, органические вещества.

Молекулярнодисперсные (истиннорастворенные) примеси представлены в воде в виде отдельных ионов, молекул или комплексов. Такие примеси не имеют с водой поверхности раздела, т.е. образуют гомогенную систему.

По химическому характеру примеси подразделяют на газовые, минеральные и органические.

Газовые примеси составляют газы, растворенные в воде при контакте с воздухом (O_2 , CO_2 , N_2) и газы, образующиеся в результате биохимических процессов (H_2S , SO_2 , NH_3).

К минеральным примесям относятся растворенные минеральные соли, кислоты, основания, находящиеся в значительной степени в диссоциированной форме, т.е. в виде катионов и анионов. В таблице 1.1 приведены важнейшие ионы, встречающиеся в природных водах.

Таблица 1.1 – Важнейшие ионы природных вод

Группы	Катионы		Анионы		Порядок величины концентраций
	Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение	
I	Натрий	Na^+	Бикарбонат	HCO_3^-	от нескольких мг/л до десятков тысяч мг/л
	Калий	K^+	Хлорид	Cl^-	
	Кальций	Ca^{2+}	Сульфат	SO_4^{2-}	
	Магний	Mg^{2+}			
II	Аммоний	NH_4^+	Бисиликат	$HSiO_3^-$	от десятых долей до нескольких мг/л
	Железо	Fe^{2+}	Фторид	F^-	
	Марганец	Mn^{2+}	Нитрат	NO_3^-	
			Карбонат	CO_3^{2-}	
III	Медь	Cu^{2+}	Бисульфид	H_2S^-	меньше десятых долей мг/л
	Цинк	Zn^{2+}	Борат	BO_2^-	
	Никель	Ni^{2+}	Нитрит	NO_2^-	
	Кобальт	Co^{2+}	Бромид	Br^{2-}	
	Алюминий	Al^{3+}	Иодид	I^-	
			Фосфат	$H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$	

Органические вещества в природных водах представлены в основном гумусовыми веществами, попадающими в воду в процессе отмирания водной флоры и фауны, вымывания из почв и торфяников. Придают воде коричневую или желтую окраску. К органическим примесям относятся также продукты жизнедеятельности человека: белки, жиры, эфирные масла, нефтепродукты и т.д. Из-за сложности индивидуальной классификации органических примесей каждого типа в практике анализа используют общую способность органических примесей окисляться под действием окислителей.

Ионный состав примесей характеризуется присутствием в воде различных катионов и анионов.

Катионы, наиболее часто присутствующие в природных водах (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Катионы Na^+ и K^+ (катионы щелочных металлов) относятся к числу устойчивых примесей воды, т.к. не образуют труднорастворимых солей и не подвергаются гидролизу. По своим химическим свойствам довольно близки друг к другу, поэтому при анализе воды обычно их определяют совместно и выражают суммарной концентрацией ионов Na^+ .

Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} относятся к группе непостоянных примесей воды, т.к. способны к образованию труднорастворимых веществ с рядом находящихся в природной воде анионов. Эти катионы относятся к числу важнейших и во многом определяют пригодность воды для использования в различных технологических процессах.

Катионы железа характеризуются поливалентностью и могут находиться в двух- и трехвалентном состоянии (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Присутствие железа в той или иной форме зависит от кислородного режима водоема и значения pH .

В открытых (насыщенных O_2) поверхностных водах железо находится практически всегда в виде коллоиднорастворенной формы $Fe(OH)_3$, а концентрация истинно растворенных солей железа в таких водах исключительно мала.

В подземных водах, где концентрация O_2 близка к нулю, железо находится в двухвалентной форме Fe^{2+} и может достигать значительных концентраций (до 10 мг/кг и более).

Из анионов наиболее часто в природных водах содержатся следующие:

Анионы Cl^- относятся к числу устойчивых примесей, т.к. они не образуют труднорастворимых соединений с катионами, обычно находящимися в природной воде и не подвергаются гидролизу и окислению.

Сульфат-ионы SO_4^{2-} в поверхностных водах, не загрязненных органическими веществами достаточно устойчивы: они не подвергаются гидролизу, а из катионов, присутствующих в природных водах, могут образовывать труднорастворимые соли только с катионами Ca^{2+} . Однако растворимость сульфата кальция относительно велика (при обычных температурах), и поэтому выделение твердой фазы $CaSO_4$ при этих условиях не имеет места.

Кремниевая кислота в природной воде в основном находится в недиссоциированном состоянии. Например, ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот:

- метакремниевая H_2SiO_3 ($SiO_2 + H_2O$)
- ортокремниевая H_4SiO_4 ($SiO_2 + 2H_2O$)
- поликремниевая $H_2Si_2O_5$ ($2SiO_2 + H_2O$)

Кремневые кислоты практически не растворимы в воде и образуют в ней коллоидные соединения. Многообразие форм кремниевых кислот, а так же малая растворимость в воде затрудняют их дифференциацию при анализе воды. Поэтому в результатах анализа указывают суммарную концентрацию различных кремнесодержащих соединений, выражая ее условно в виде SiO_2 .

Анионы угольной кислоты HCO_3^- и CO_3^{2-} являются одними из важнейших, во многом определяя поведение в воде различных примесей. В природной воде содержится одновременно несколько форм угольной кислоты: CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Соотношения между различными формами определяются при постоянной температуре концентрацией водородных ионов, т.е. водородным показателем pH воды. При низком значении $pH = 3,7 - 4,0$ вся углекислота находится в форме CO_2 . С увеличением pH доля CO_2 уменьшается и одновременно увеличивается доля HCO_3^- . При $pH=8,35$ практически все формы углекислоты (до 98%) переходят в HCO_3^- . Дальнейшее повышение pH приводит к переходу ионов в CO_3^{2-} , концентрация которого достигает максимума при $pH=12$.

1.3 Показатели качества воды

В зависимости от характера использования воды различными потребителями определяются показатели, необходимые для ее качественной и количественной характеристики. Важнейшими показателями качества воды для использования в теплоэнергетике являются:

Концентрация грубодисперсных веществ (ГДВ);

Концентрация истиннорастворенных примесей (ионный состав);

Концентрация коррозионноактивных газов;

Концентрация ионов водорода;

Технологические показатели, к которым относятся:

- солесодержание;
- сухой, плотный и прокаленный остаток;
- окисляемость;
- жесткость;
- щелочность;
- кислотность;
- кремнесодержание;
- удельная электропроводимость.

Концентрация ГДВ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием определенного объема воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при $t=105\div110$ °С до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать экспресс-методы определения ГДВ по прозрачности или мутности воды.

Прозрачность воды определяют при повышенных концентрациях ГДВ в воде при помощи стеклянного цилиндра, на дне которого расположен шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды, в см.

При малых концентрациях ГДВ используют нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с эталоном.

Концентрацию истиннорастворенных примесей определяют методами химического анализа и выражают в мг/кг или мг-экв/кг. Правильность определения концентраций катионов и анионов, т.е. солей, образованных эквивалентным количеством ионов, проверяют на основании закона electroneutrality по уравнению

$$\sum C_{кт} = \sum C_{ан} \quad (1.1)$$

или

$$\begin{aligned} &C^{Ca^{2+}} / 20,04 + C^{Mg^{2+}} / 12,16 + C^{Na^+} / 23,0 + C^{K^+} / 39,16 = \\ &C^{HCO_3^-} / 61,02 + C^{Cl^-} / 35,46 + C^{SO_4^{2-}} / 48,03 + C^{NO_3^-} / 62,01. \end{aligned} \quad (1.2)$$

В числитель подставляют массовые концентрации ионов, а в знаменатель ставят соответствующие эквивалентные массы. Если правая и левая части равенства различаются менее, чем на 1%, анализ выполнен правильно.

В уравнение не включают анион $HSiO_3^-$, т.к. в левой части отсутствует ион водорода, а также оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 , не присутствующие, как правило, в ионной форме.

Концентрация коррозионно-активных газов. Для вод, используемых для энергетических целей, важное значение имеют растворенные в воде газы: кислород O_2 , углекислота CO_2 , сероводород H_2S , аммиак NH_3 . Наличие этих газов в воде определяется различными факторами: сорбцией (поглощением) из воздуха, появлением в процессе очистки воды, протеканием биохимических реакций в природной воде, а также в питательной воде вследствие присосов воздуха в конденсаторах паровых турбин и насосах. К коррозионно-активным относятся такие газы как O_2 , CO_2 , Cl_2 , H_2S .

Концентрация растворенных в воде газов главным образом зависит от: природы газа, температуры воды, степени ее минерализации, парциального давления газа над водой, pH воды и т.д. Это во многих случаях затрудняет их аналитическое определение и требует специальных методов анализа.

Наиболее эффективный способ удаления растворенных газов - десорбция. Этот способ основан на законах Генри-Дальтона, характеризующих зависимость между концентрацией газа растворенного в воде и его парциальным давлением над водой.

Кроме того существуют и химические способы удаления из воды растворенных газов, основанные на связывании их специальными реагентами в новые химические соединения.

Концентрация ионов водорода.

Величина pH – один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах.

Если рассматривать воду без примесей, то физическая сущность показателей pH выглядит следующим образом.

Химически чистая вода является очень слабым электролитом. Только одна из десяти миллионов молекул диссоциирует на ионы H^+ и OH^- .



Т.к. распадается незначительное количество молекул воды, концентрация ионов H^+ и OH^- мала, тем более мало их произведение.

Согласно закону действия масс в водных растворах произведение активности ионов водорода и гидроксидов является величиной постоянной и называется ионным произведением воды:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Характер среды (кислая, щелочная, нейтральная) определяется концентрациями этих ионов. Чаще используют водородный показатель pH , представляя его как отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $pH = -\lg a_{H^+}$.

Для чистой воды при $t=22\text{ }^\circ\text{C}$ можно записать, что $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$ и при $pH=7$ среда нейтральна.

Величина pH определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды.

Если в воде растворено какое-либо вещество, являющееся источником ионов H^+ или OH^- (HCl , H_2SO_4 , $NaOH$) то концентрации H^+ или OH^- не будут равны, но их произведение будет постоянно.

Очень часто показатель pH путают с такими параметрами, как **кислотность** и **щелочность** воды. Важно понимать разницу между ними. Главное заключается в том, что pH – **показатель интенсивности, но не количества**. То есть, pH отражает **степень** кислотности или щелочности среды, в то время как **кислотность** и **щелочность** характеризуют количественное содержание в воде веществ, способных нейтрализовать соответственно щелочи и кислоты.

В зависимости от уровня pH можно условно разделить воду на несколько групп:

Таблица 1.2 – классификация воды по величине pH

Группа воды	Величина pH
сильнокислые воды	<3
кислые воды	3-5
слабокислые воды	5,0-6,5
нейтральные воды	6,5–7,5
слабощелочные воды	7,5-8,5
щелочные воды	8,5-9,5
сильнощелочные воды	>9,5

Показатель pH – один из важнейших рабочих показателей качества воды, во многом определяющий характер химических и биологических процессов, происходящих в воде. В зависимости от величины pH может изменяться скорость протекания химических реакций, степень коррозионной агрессивности воды, токсичность загрязняющих веществ и т.д.

Показатель pH учитывается при всех видах обработки воды. Измерение pH основано на потенциометрическом методе - определении разности электрических потенциалов двух электродов (индикаторного и электрода сравнения), помещенных в анализируемый раствор.

Солесодержание. Общая минерализация представляет собой суммарный количественный показатель содержания растворенных в воде веществ. Этот параметр также называют **содержанием растворимых твердых веществ** или **общим солесодержанием**, так как растворенные в воде вещества находятся именно в виде солей. К числу наиболее распространенных относятся неорганические соли (в основном бикарбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния, калия и натрия) и небольшое количество органических веществ, растворимых в воде.

В зависимости от минерализации природные воды можно разделить на следующие категории:

Таблица 1.3 – Классификация по степени минерализации

Категория вод	Минерализация, г/дм ³
Ультрапресные	<0,2
Пресные	0,2-0,5
Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5-1,0
Солоноватые	1,0-3,0
Соленые	3-10
Воды повышенной солености	10-35
Рассолы	>35

Сухой остаток, как условный, показатель позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т.е. о сумме всех анионов и катионов в воде, за исключением ионов H^+ и OH^- . Его получают путем упаривания определенного объема отфильтрованной пробы воды с последующим подсушиванием при температуре 105 °С. Однако при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения бикарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей, т.е. истинное значение солесодержания он не отражает.

Если упариванию подвергать нефльтрованную воду, то подсушенный при 105°С остаток называется плотным. В плотный остаток входят все грубодисперсные примеси воды. Их концентрация в воде может быть определена по разности величин плотного и сухого остатка воды.

Прокаленный остаток. Прокаливание сухого остатка при $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к сгоранию органических примесей и распаду карбонатов. Поэтому разность значений прокаленного и сухого остатков позволяет (ориентировочно) оценить концентрацию в воде органических примесей.

Окисляемость – это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей.

Выражается этот параметр в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 дм^3 воды.

Различают несколько видов окисляемости: перманганатную, бихроматную, иодатную, цинковую. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным и иодатным методами. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют **перманганатную окисляемость**, а в более загрязненных водах – как правило, **бихроматную окисляемость** (называемую также ХПК – “химическое потребление кислорода”).

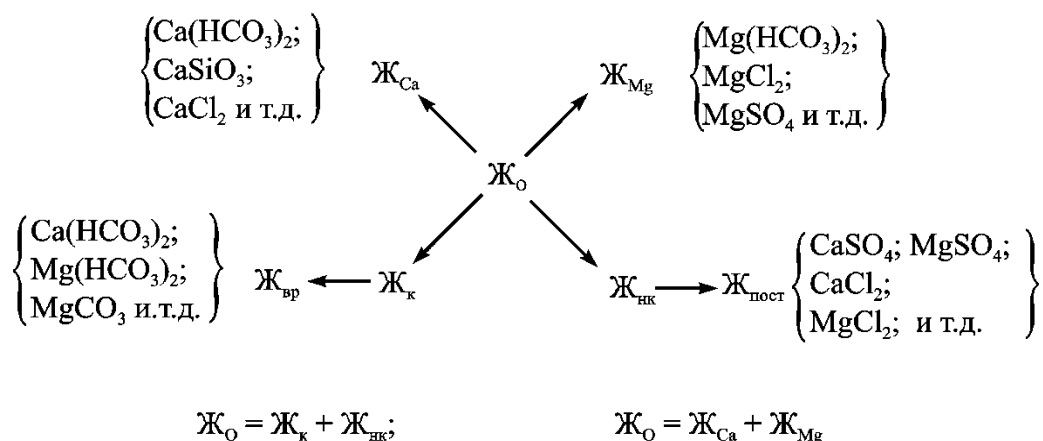
Окисляемость является очень удобным комплексным параметром, позволяющее оценить общее загрязнение воды органическими веществами.

В ряде европейских стран введен показатель на общий органический углерод (ООУ). Этот показатель характеризует содержание углерода в органических соединениях, присутствующих в воде. Его определяют сжиганием порций раствора и измерением количества образовавшегося CO_2 .

Содержание общего органического углерода ООУ достаточно надежный показатель содержания в воде органических веществ.

Жесткость воды является одним из важнейших показателей, определяющих возможность использования воды в теплоэнергетике.

Все двухвалентные катионы в той или иной степени влияют на жесткость. Однако на практике *Fe*, *Mn*, *Sr* оказывают на жесткость столь небольшое влияние, что ими пренебрегают. Поэтому понятие жесткости воды принято связывать с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} .



Общей жесткостью $\mathcal{J}_0$ называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выражаемая в мг-экв/кг, а при малых значениях - в мкг-экв/кг. По определяющему ка-

тиону общая жесткость подразделяется на жесткость кальциевую J_{Ca} и жесткость магниевую J_{Mg} . Часть общей жесткости, эквивалентная концентрации бикарбонат и карбонат ионов называется карбонатной жесткостью J_k . Данный тип жесткости почти полностью устраняется при кипячении воды и поэтому называется еще временной жесткостью. При нагреве воды гидрокарбонаты распадаются с образованием угольной кислоты и выпадением в осадок карбоната кальция и гидроксида магния.

Некарбонатная жесткость обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, соляной, азотной) и при кипячении не устраняется (постоянная жесткость). По значению общей жесткости природных вод установлена следующая классификация:

$J_o < 1,5$ мг-экв/кг	—	малая;
$J_o = 1,5 \div 3$ мг-экв/кг	—	средняя;
$J_o = 3 \div 6$ мг-экв/кг	—	повышенная;
$J_o = 6 \div 12$ мг-экв/кг	—	высокая;
$J_o > 12$ мг-экв/кг	—	очень высокая.

В мировой практике используются несколько единиц измерения жесткости, все они определенным образом соотносятся друг с другом. Госстандартом в качестве единицы жесткости воды установлен моль на кубический метр (моль/м³).

Один моль на кубический метр соответствует массовой концентрации эквивалентов ионов кальция ($\frac{1}{2}Ca^{2+}$) 20,4 г/м³ и ионов магния ($\frac{1}{2}Mg^{2+}$) 12,153 г/м³. Числовое значение жесткости, выраженное в молях на кубический метр равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалент на литр (или кубический дециметр), т.е.

$$1 \text{ моль/м}^3 = 1 \text{ ммоль/л} = 1 \text{ мг-экв/л} = 1 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Кроме этого в зарубежных странах широко используются такие единицы жесткости, как немецкий градус (d^0, dH), французский градус (f^0), американский градус, $ppmCaCO_3$.

Соотношение этих единиц жесткости представлено в таблице 1.4:

Таблица 1.4 – Соотношение единиц жесткости

Единицы жесткости воды				
Моль/м ³ (мг-экв/л)	Немецкий градус, d^0	Французский градус, f^0	Американский градус	ppm (мг/дм ³) $CaCO_3$
1,000	2,804	5,005	50,050	50,050

Примечание:

1. Один немецкий градус соответствует 10 мг/дм³ CaO или 17,86 мг/дм³ $CaCO_3$ в воде
2. Один французский градус соответствует 10 мг/дм³ $CaCO_3$ в воде.

3. Один американский градус соответствует $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ CaCO}_3$ в воде

Щелочность. Под общей щелочностью природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. Этот параметр также часто называют буферной емкостью воды, имея в виду способность воды нейтрализовать коррозионное воздействие кислот.

Общей щелочностью воды Щ_o , называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксила, за исключением ионов H^+ , выраженная в мг-экв/кг или мкг-экв/кг.

В зависимости от типа анионов, обуславливающих ее, щелочность подразделяется на:

- Бикарбонатную $\text{Щ}_b(\text{HCO}_3^-)$;
- Карбонатную $\text{Щ}_k(\text{CO}_3^{2-})$;
- Силикатную $\text{Щ}_c(\text{HSiO}_3^-; \text{SiO}_3^{2-})$;
- Гидратную $\text{Щ}_e(\text{OH}^-)$;
- Фосфатную $\text{Щ}_f(\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{HPO}_4^{2-}; \text{PO}_4^{3-})$.

Таким образом, можно записать

$$\text{Щ}_o = \text{Щ}_b + \text{Щ}_k + \text{Щ}_c + \text{Щ}_e + \text{Щ}_f \quad (1.3)$$

Обычно в природных водах бикарбонатная щелочность существенно преобладает над другими видами щелочности, поэтому ее значение с небольшой погрешностью выражает щелочность общую. В редких случаях при $\text{pH} > 8,5$ возникает гидратная щелочность.

Кислотностью называют содержание в воде веществ, способных вступать в реакцию с гидроксид-ионами (OH^-). Кислотность воды определяется эквивалентным количеством гидроксида, необходимого для реакции нейтрализации. В теплоэнергетике данный показатель используется при контроле за ходом химической промывки оборудования, нейтрализации кислых стоков и так далее. Он является показателем не природной воды, а технологической.

Кремнесодержание. Кремневая кислота находится в природной воде в основном в недиссоциированном состоянии. Ангидрид кремневой кислоты SiO_2 образует с водой ряд кислот (мета-, орто- и поликремневые). Их целесообразнее не идентифицировать, а определять в виде суммарного кремнесодержания воды, которое существенно зависит от ионного состава воды. Кремневые кислоты в воде практически нерастворимы и образуют в ней коллоидные соединения. Оценивают кремнесодержание в SiO_2 мг/кг.

Электропроводимость – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. Электропроводимость зависит от концентрации растворенных минеральных солей и температуры.

Удельная электропроводимость воды характеризуется электропроводимостью $1 \text{ см}^3 (1 \text{ м}^3)$ жидкости с размером граней $1 \text{ см} (1 \text{ м})$ и выражается в $\text{Sm/см} (\text{Sm/м})$. Она является важнейшим показателем качества природной и обработанной воды, указывающим на суммарную концентрацию ионных примесей.

Удельная электропроводимость воды χ не содержащей примесей при температуре 20°C составляет $0,04 \text{ }\mu\text{Sm/см}$ и определяется переносом в электрическом поле только ионов H^+ и OH^- . В воде с солесодержанием порядка 1000 мг/кг – $\chi=2000 \text{ }\mu\text{Sm/см}$.

Связь между χ и концентрацией ионных примесей зависит от множества факторов, в том числе от температуры, вида ионов, степени диссоциации, что существенно затрудняет измерения. В основе принципа действия приборов для измерения χ лежит кондуктометрический метод, основанный на явлении переноса электрических зарядов ионами вещества при прохождении тока через анализируемый раствор.

1.3.1 Физические (органолептические) показатели качества воды

1. **Температура.** Для подземных источников постоянна и составляет $8 \div 12^\circ\text{C}$. Для поверхностных источников зависит от времени года и меняется от $0,1$ до 30°C .

2. **Мутность** характеризует наличие в воде взвешенных веществ.

3. **Цветность** определяется присутствием в воде гумусовых и дубильных веществ, белково- и углеводоподобных соединений, жиров, органических кислот и др. Окраска воды вызывается также присутствием соединений железа, сточных вод, цветением водоема.

4. **Привкусы и запахи** природных вод могут быть естественного (присутствие соединений железа, магния, сероводорода) или искусственного (сброс промышленных стоков) происхождения.

Различают четыре основных вкуса воды: соленый (NaCl), горький (MgSO_4), сладкий, кислый (избыток CO_2). Оттенки вкусовых ощущений, складываемые из основных, называют привкусами.

К запахам естественного происхождения относят землистый, рыбный, гнилостный, сероводородный, болотный и т.д.

К запахам искусственного происхождения относят хлорный, камфорный, фенольный, нефтяной и т.д.

1.3.2 Санитарно-гигиенические (биологические) показатели

Для определения чистоты воды в качестве критерия избрана кишечная палочка (отмирает медленнее других болезнетворных бактерий).

Коли-титр - объем воды в 1 см^3 которой содержится 1 кишечная палочка (не менее 300 см^3).

Коли-индекс - количество кишечных палочек в 1 л воды (не более 3).

Санитарные правила устанавливают в качестве нормативов предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в водоемах. Под ПДК понимается такая концентрация вредного вещества, которое при ежедневном воздействии в течение дли-

тельного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений и заболеваний и не нарушает биологического оптимума в водоеме.

1.4 Действие радиоактивных излучений на водяной теплоноситель, радиационно-химические реакции

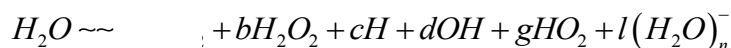
Вода является практически устойчивым веществом по отношению к воздействию нейтронного потока и радиоактивных излучений, хотя под действием радиации происходит незначительное разложение воды, однако не наблюдается заметных изменений ее физико-химических свойств.

Наряду с этим при эксплуатации АЭС с использованием водяного теплоносителя необходимо учитывать следующие вторичные явления, обусловленные разложением воды:

- отрицательное влияние продуктов разложения воды, находящихся в реакторном контуре, на коррозионную устойчивость конструкций;
- образование в некоторых случаях взрывоопасной смеси водорода и кислорода при накоплении газообразных продуктов разложения;
- отрицательное влияние газообразных продуктов разложения на условия теплопередачи и реактивности реактора.

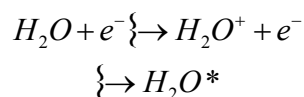
Химическое действие потока нейтронов и излучений на воду представляет собой весьма сложный процесс – явление радиолиза.

В общем виде радиолиз воды сопровождается образованием радикалов и молекулярных продуктов по следующей схеме:

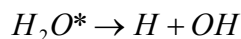
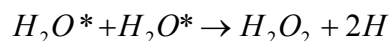
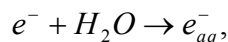
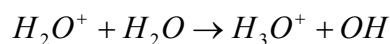


где H_2 и H_2O_2 – молекулярные продукты радиолиза; H , OH и HO_2 радикалы – активные частицы, обладающие свободными валентностями; они могут быть ионами или нейтральными частицами; $(H_2O)_n^-$ – гидратированный электрон – электрон, который потерял энергию в результате столкновения с молекулой воды и не может вновь присоединиться к материнскому иону, гидратируясь на некотором расстоянии от него; его обычно обозначают e_{aq}^- .

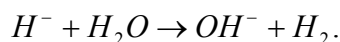
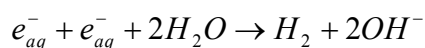
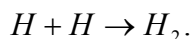
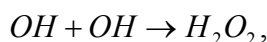
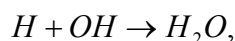
Агент, который непосредственно воздействует на молекулу воды при начальном излучении проникающим электромагнитным колебанием (γ – лучи) или заряженными частицами (β – лучи), всегда один и тот же – быстро движущийся электрон. При этом происходит частичное разложение молекулы воды с образованием ионов, возбужденных молекул воды и вторичных электронов:



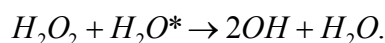
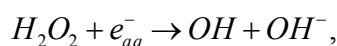
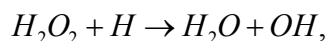
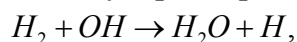
Длительность образования данных частиц составляет 10^{-4} – 10^{-5} . Через 10^{-14} – 10^{-12} с после возникновения они исчезают по следующим вторичным реакциям:



Образовавшиеся частицы существенно зависят от скорости потери энергии на единицу длины пути ионизирующей частицы, т. е. от линейной передачи энергии (ЛПЭ) и от пространственного распределения радикалов Н и ОН. Вдоль траектории вторичного электрона, отдающего энергию воде, образуются скопления активных частиц – шпоры. В них образуются несколько пар ионов и около шести возбужденных молекул воды, которые могут привести к образованию до девяти пар радикалов. Начальная концентрация таких частиц в шпоре велика (более 10^3 моль/дм³), поэтому с наибольшей вероятностью протекают реакции рекомбинации радикалов с образованием молекулярных продуктов радиолиза:

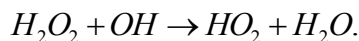


Если активные частицы выходят из шпор и распределены достаточно гомогенно, то начинают проходить радикал-молекулярные реакции:

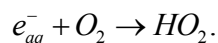
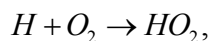


Эти реакции приводят к цепному механизму разложения водорода и его пероксида и установлению стационарных квазиравновесных концентраций молекулярных продуктов радиолиза (в основном около 10^{-6} моль/дм³).

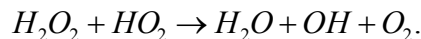
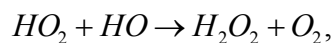
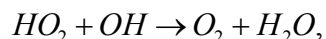
Кроме того, при радиолизе воды в шпорах образуются гидропероксидные радикалы HO_2 :



Особенно интенсивно этот радикал образуется в воде, содержащей растворенный кислород:



радиолитического кислорода:



Радикалы ОН обладают окислительными свойствами: атомы Н, гидратированный электрон и пероксид водорода могут быть окислителями и восстановителями в зависимости от значения рН среды. Восстановительные свойства гидратированного электрона

трона и пероксида водорода проявляются в щелочных средах, атома Н – в кислых. В присутствии растворенного кислорода атомы Н и гидратированные электроны превращаются в радикалы HO_2 , являющиеся окислителем.

К настоящему времени достаточно полно изучены, факторы, влияющие на выходы молекулярных и радикальных продуктов разложения воды, а следовательно, и на реальные количества кислорода, водорода и его пероксида, образующихся при разложении водяного теплоносителя в процессе эксплуатации атомных станций. К таким факторам относятся следующие: плотность и пространственное распределение активных частиц; мощность поглощенной дозы; растворенные в воде вещества (примеси); значение pH среды; температура среды; конструкция и тип активной зоны атомного реактора, выражающиеся во влиянии соотношения поглощенной энергии нейтронов и суммарной поглощенной энергии γ - и β - излучений на радиационные выходы продуктов радиолиза. Ниже рассмотрена роль каждого из перечисленных факторов в процессе радиолиза воды.

ЛПЭ существенно влияет на стационарные концентрации продуктов радиолиза. Увеличение ЛПЭ (например, переход от γ - к α - радиолизу) приводит к повышению стационарных концентраций водорода и его пероксида. При облучении воды ускоренными тяжелыми ионами (очень высокое значение ЛПЭ) стационарное состояние может быть не достигнуто. Повышение стационарных концентраций водорода и его пероксида с ростом ЛПЭ связано, с одной стороны, с увеличением начальных выходов образования этих продуктов, обусловленным возрастанием вероятности рекомбинационных процессов в треках, и, с другой – с уменьшением скорости разложения молекулярных продуктов в объеме раствора из-за снижения начальных выходов радикальных продуктов радиолиза воды.

Мощность поглощенной дозы – один из важнейших факторов, определяющих стационарную концентрацию молекулярных продуктов радиолиза воды. При действии небольшой мощности (или γ -излучения в ^{60}Co) на воду стационарные концентрации водорода и его пероксида возрастают почти линейно с увеличением квадратного корня из мощности дозы. При больших мощностях дозы, эта зависимость более слабая. Стационарные концентрации кислорода при облучении нейтральной воды, насыщенной воздухом или кислородом, практически не зависят от мощности поглощенной дозы (при обычных ее значениях).

pH среды. В облучаемой воде концентрация пероксида водорода зависит от pH воды. При облучении воды, насыщенной воздухом, стационарная концентрация пероксида водорода резко падает при увеличении pH от 0 до 4. Далее почти до pH 12 она не зависит от значения pH , а при pH 12 резко снижается, становясь равной нулю при pH 13. Стационарная концентрация водорода также быстро уменьшается при изменении pH от 0 до 4 и практически не зависит от pH в интервале значений от 4 до 9. При pH 9 наблюдается повышение стационарной концентрации водорода. Стационарная концентрация кислорода возрастает при увеличении pH от 0 до 4. При pH 4–9 зависимость стационарной концентрации кислорода та же, что и для водорода и его пероксида. При $pH > 9$ она повышается.

Растворенные вещества (примеси). Растворенные в воде неорганические и органические соединения могут оказывать определенное воздействие на процесс радиолиза. Зависимость изменения выходов молекулярных продуктов от концентрации растворенных веществ наиболее детально изучена при действии γ -излучения на водные растворы. При этом многие вещества и ионы выступают в роли акцепторов радикалов и гидратированного электрона, что приводит к изменению молекулярных выходов. Вещества, способные окисляться, акцептируют OH , а способные восстанавливаться e_{aq} и H . Первые понижают выход пероксида водорода, вторые – водорода. К акцепторам, снижающим выход пероксида водорода, относятся, например, Cl^- , Br^- , J^- ; к снижающим выход водорода – Cu^{2+} , Ni^{2+} , N_2O , NO , NO_2^- , NO_3^- .

Стационарные концентрации молекулярных продуктов радиолиза очень зависят от концентрации растворенного в воде кислорода поскольку он весьма реакционно-способен и имеет высокие значения констант скоростей радиационно-химических реакций с продуктами радиолиза и примесями. В отсутствие кислорода стационарные концентрации водорода, его пероксида и кислорода очень низки ($10^{-6} - 10^{-5}$ М при γ -излучении). В присутствии кислорода они увеличиваются и, кроме того, повышается доза излучения, необходимая для приведения системы в стационарное состояние. В нейтральной среде стационарные концентрации водорода и его пероксида линейно возрастают с увеличением концентрации растворенного кислорода. При этом величина и скорость достижения стационарных концентраций молекулярных продуктов радиолиза в значительной степени зависят от начальных концентраций кислорода, растворенного в воде.

Температура среды. Стационарная концентрация пероксида водорода почти не зависит от температуры в интервале от 20 до 120 °С, затем резко понижается и при 200 °С практически равна нулю. Стационарная концентрация водорода при переходе от 20 до 200 °С монотонно увеличивается в четыре раза. Стационарная концентрация кислорода уменьшается при увеличении температуры от 20 до 70 °С, а затем возрастает. В открытой системе стационарная концентрация пероксида водорода в области температур 40 – 80 °С почти не изменяется

Конструкция и тип активной зоны реактора. Мощность поглощенной энергии γ - и β -излучений, выражаемая величиной $R \left(R = \frac{W_n}{W_\gamma + W_\beta} \right)$, является сложной функцией конструкции активной зоны реактора и условий его эксплуатации. Практически вся освобождающаяся энергия излучения поглощается в реакторе топливом и теплоносителем. Распределение поглощения различных форм энергии заметно меняется с изменением соотношения вода – топливо, плотности и поглотительной способности топлива. В высокотемпературных реакторах, в которых используют диоксид урана, доля освобождающейся энергии γ -излучения, поглощенной в воде, будет заметно ниже, чем в низкотемпературных, где применяют сплавы алюминия с небольшим содержанием урана в алюминиевой оболочке. Эффекты такого рода можно ожидать и при замедлении нейтронов, однако в тепловых реакторах поглощение энергии нейтронов происходит в основном в воде. В активных зонах с малым диаметром или с

тонкими твэлами заметная доля β -излучения продуктов деления может достигать теплоносителя. Поэтому энергия β -излучения также должна учитываться. Для высокотемпературных реакторов с низко-обогащенным топливом высокой плотности увеличение β -излучения незначительно.

Радиолитическая обстановка определяется мощностью, конструктивными особенностями реактора, а также качественным составом примесей содержащихся в теплоносителе.

Выход молекулярных продуктов радиолиза при эксплуатации АЭС с водным теплоносителем в большинстве случаев оказывает существенное влияние на состояние водно-химического режима, коррозионную и газовую обстановку.

В соответствии с приведенным механизмом радиолиза воды и водных растворов кислорода в системе образуются водород и его пероксид, а также изменяется концентрация кислорода. В зависимости от условий кислород или расходуется, или же возникает во вторичных реакциях, связанных с разложением пероксида водорода,

ГЛАВА II. ПРОЦЕССЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ НА ВПУ

Многообразие примесей в природных водах служит причиной того, что очистка добавочной воды для подпитки котлов и систем теплоснабжения организуется на ВПУ в несколько этапов.

Начальный этап очистки воды – предочистка – необходим для улучшения технико-экономических показателей и возможности проведения последующих этапов очистки воды, а также потому, что при отсутствии предочистки применение многих методов на последующих ступенях очистки воды встречает значительные затруднения.

Предварительная очистка воды может быть проведена в основном методами осаждения, называемыми так потому, что вещества, удаляемые из обрабатываемой воды при их осуществлении, выделяются в виде осадка. Эти методы относятся к реагентным, т.к. для выделения примесей в воду дозируют специальные реагенты.

К процессам осаждения, используемым в настоящее время при предварительной очистке воды, относятся:

- коагуляция;
- известкование;
- содоизвесткование;
- едконатровый метод;
- магниезальное обескремнивание и т.д.

Обработка воды методами осаждения и коагуляции позволяет решить следующие задачи:

- освободить воду от загрязнений, находящихся в ней в состоянии грубого и коллоидного измельчения;
- снизить концентрацию бикарбонатных ионов HCO_3^- в воде путем перевода их в ионы CO_3^{2-} и последующего их осаждения в виде карбоната кальция CaCO_3 ;
- частично снизить концентрацию катионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , путем осаждения их в виде карбоната кальция CaCO_3 и гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- декарбонизировать воду за счет связывания свободной CO_2 .

Обычно эти процессы совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе, что целесообразно как для улучшения суммарного технологического эффекта процесса очистки воды, так и для снижения капитальных и эксплуатационных затрат. Первичное осветление воды производится в осветлителях, а окончательная очистка от осадка осуществляется при помощи процесса фильтрации, на осветлительных фильтрах.

2.1 Физико-химические основы процесса коагуляции коллоидных примесей воды

Обработка поверхностных вод начинается с очистки их от грубо-и коллоиднодисперсных примесей, которые могут быть причиной образования накипи на поверхностях нагрева, ухудшения качества пара, загрязнения ионитных материалов.

Грубодисперсные примеси достаточно полно могут быть удалены из воды путем отстаивания и фильтрования, а коллоидные примеси, которые являются наиболее распространенными и в тоже время трудноудаляемыми, требуют применения специальных реагентов.

Коагулированием (в переводе с латыни – “свертывание”) называется технологический процесс обработки воды реагентами, который завершается укрупнением коллоидных примесей. Реагенты, применяемые для этой цели называют коагулянтами.

Чтобы понять сущность процесса коагуляции необходимо разобраться с причинами устойчивости коллоидных растворов, т.е. с тем, почему коллоидные частицы находятся во взвешенном состоянии, не осаждаются и самостоятельно не укрупняются.

Дело в том, что эти частицы имеют исключительно малые размеры, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении, что способствует выравниванию концентрации частиц по объему. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания обусловлены тем, что коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Они обладают значительной адсорбционной способностью и накапливают на своей поверхности ионы электролитов одного знака, которые образуют адсорбционный слой. Адсорбцией называют явление изменения содержания конкретного компонента в поверхностном слое по сравнению с содержанием его во внутренних слоях. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется гранулой. И так как гранула имеет электрический заряд, то вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака – противоионы. Противоионы не связаны с гранулой прочно, они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузионный слой. Гранула вместе с диффузионным слоем называется мицеллой (рис. 2.1.).

При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из ионов адсорбционного слоя и части противоионов диффузионного слоя. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы и она приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы.

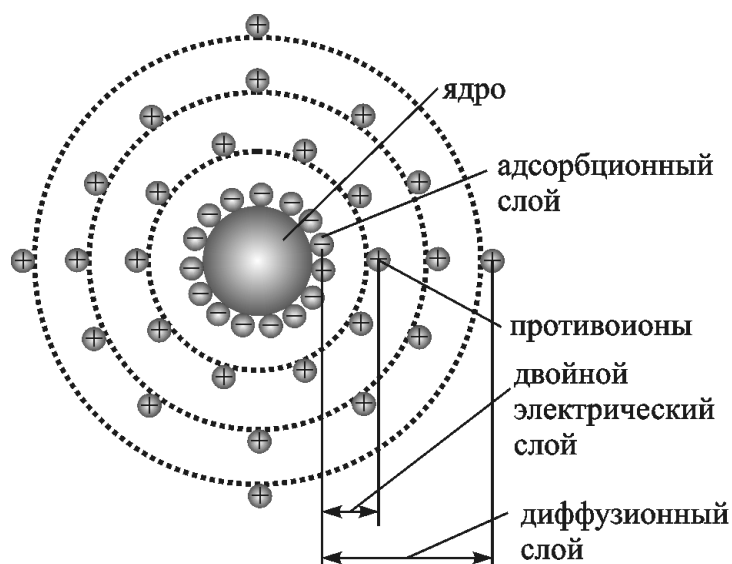


Рисунок 2.1 - Строение мицеллы

Наиболее эффективным методом понижения электрокинетического потенциала является взаимная коагуляция коллоидов, т.е. взаимная нейтрализация их потенциалов путем добавления к природному коллоиду противоположно заряженного коллоида.

Данный способ широко используется в технологии водоподготовки. Для коллоидных примесей природных вод характерен отрицательный потенциал, поэтому для их коагуляции (укрупнения) применяют вещества (коагулян-

ты), продукты гидролиза которых имеют положительный потенциал.

В качестве традиционных коагулянтов используют:

- сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (глинозем);
- сернокислое железо $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;
- хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

В настоящее время получают распространение новые типы коагулянтов, в частности, полиоксихлориды алюминия (ОХА) и др.

2.2 Факторы, определяющие эффективность процесса коагуляции

Несмотря на то, что коагуляция давно и широко используется для очистки природных вод от коллоидных примесей, до настоящего времени не создано единой модели оптимального управления этим процессом. Отсутствие математических закономерностей объясняется тем, что коагуляция является многофакторным процессом, трудно поддающимся функциональному описанию. Внедрению любого коагулянта на конкретной ТЭС должны предшествовать как лабораторные, так и промышленные испытания. Их основная цель – определение оптимальных доз реагента и технологических характеристик процесса коагуляции применительно к качеству данной исходной воды и условиям работы осветлителей на конкретной электростанции.

При организации процесса коагуляции необходимо учитывать основные факторы, которые во многом определяют эффективное осуществление технологии (оптимальная доза коагулянта α_{opt} , определенные температура и pH обрабатываемой воды, кинетика коагуляции, введение флокулянта).

Доза коагулянта зависит в основном от количества и состава присутствующих в обрабатываемой воде коллоидных примесей и растворенных солей.

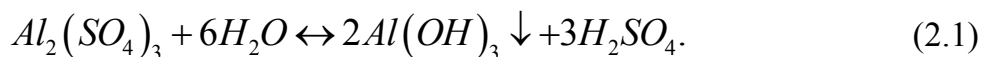
В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта. Это связано с очень многими факторами: отсутствие количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов; сложность формирования коагулированной взвеси и т.д. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года методом параллельного введения в термостатированные сосуды с определенным объемом воды различных количеств коагулянта с последующей оценкой интенсивности хлопьеобразования, скорости оседания хлопьев и определением остаточных концентраций органических веществ, железо- и кремнесодержащих соединений, ионов алюминия. Оптимальная доза коагулянта – то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации грубо- и коллоиднодисперсных примесей в обрабатываемой воде.

Для большинства природных вод оптимальные дозы коагулянтов находятся в следующих пределах: оптимальная доза сернокислого алюминия $\alpha_{Al}^{opt} = 0,2 \div 1,2$ мг-экв/кг, а сернокислого железа $\alpha_{Fe}^{opt} = 0,2 \div 0,7$ мг-экв/кг.

Большое влияние на процесс коагуляции оказывает температура. При повышении температуры увеличиваются скорость и глубина гидролиза, скорость формирования и отделения твердой фазы, что в конечном счете ускоряет и углубляет коагуляцию примесей. Однако чрезмерное повышение температуры увеличивает броуновское движение, а это ведет к разрушению хлопьев. Кроме того, непостоянство температуры нарушает взвешенный слой шлама в осветлителях, что приводит к повышению мутности осветленной воды.

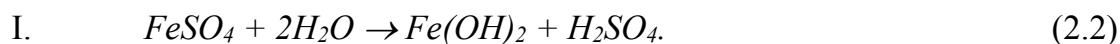
Рекомендуемый температурный режим процесса коагуляции: для сернокислого алюминия $t^{opt} = 25 \div 30$ °С, для сернокислого железа – $30 \div 40$ °С.

При добавлении к воде $Al_2(SO_4)_3$ происходит его гидролиз с образованием труднорастворимых гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$, которые способствуют слипанию коллоидных частиц. Побочным продуктом реакции гидролиза является серная кислота.

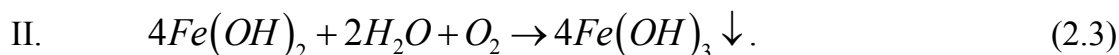


Если в исходной воде бикарбонатов недостаточно, необходимо предусмотреть подщелачивание исходной воды едким натром $NaOH$ или известковым молоком $Ca(OH)_2$, так как наиболее полно процесс коагуляции сернокислым алюминием протекает при $pH = 5,5 \div 7,5$. Необходимо учитывать, что образующийся в результате гидролиза гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ является амфотерным соединением. При низких значениях pH оно ведет себя, как щелочь, т.е. диссоциирует с образованием ионов Al^{3+} и OH^- . При увеличении pH свыше 7,5 гидроксид алюминия начинает растворяться с образованием ионов H^+ и AlO_2^- , т.е. ведет себя как кислота.

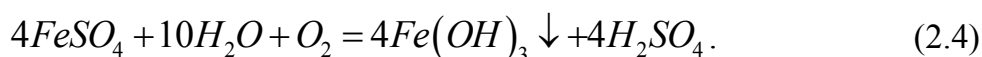
При использовании в качестве коагулянта $FeSO_4$ реакция гидролиза достаточно полно протекает в щелочной среде с $pH > 8$ в два этапа:



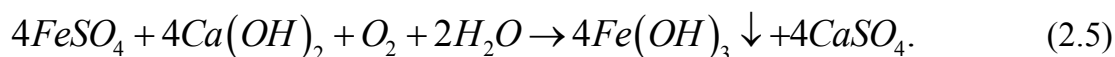
Затем происходит последующее окисление гидрата закиси железа растворенным в воде кислородом в гидрат окиси железа



Данные реакции можно записать в общем виде:



Коагуляцию воды сернокислым железом обычно совмещают с известкованием и тогда реакция записывается следующим образом:



При осуществлении технологического процесса очень большое значение имеет кинетика коагуляции. Практика показывает, что для активизации процесса коагуляции необходимо сначала быстрое перемешивание воды с коагулянт (<10 мин.). Дальнейшее протекание процесса должно происходить в спокойной гидродинамической обстановке.

Процесс коагуляции имеет две стадии: скрытую и явную. На скрытой стадии происходит формирование коллоидного раствора гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода в основном и очищается от первичных коллоидных примесей. Микрохлопья сцепляются, захватывая грубодисперсную взвесь и воду. В результате образуются сильнообводненные аморфные хлопья размером 1-3 мм. Центрами хлопьеобразования могут быть и взвешенные в воде механические примеси. На поверхности образующихся хлопьев происходит адсорбция загрязняющих воду примесей. Особенно активно процесс адсорбции протекает во время образования микрохлопьев благодаря их сильно развитой поверхности. Хлопья под действием сил тяжести осаждаются, а часть их под действием восходящего потока воды остается во взвешенном состоянии, образуя в осветлителях зону взвешенного шлама.

Выбор коагулянта (типа предочистки) зависит от показателей качества используемой на ТЭС и АЭС воды. При $\text{Ж}_\kappa \leq 2$ мг-экв/кг обычно используют сернокислый алюминий. В результате коагуляции воды в ней возрастает содержание SO_4^{2-} и свободной углекислоты на величину, эквивалентную дозе коагулянта; из воды практически полностью удаляются грубодисперсные вещества, а содержание органических снижается на 50-75%, следовательно, на эту же величину понижается окисляемость

воды. Несколько понижается и кремнесодержание обработанной воды. Общая жесткость воды остается без изменений, но происходит перераспределение её видов: карбонатная жесткость снижается на дозу коагулянта, а некарбонатная – повышается.

При карбонатной жесткости исходной воды более 2 мг-экв/кг коагуляцию проводят сернокислым железом, совмещая её с известкованием. В результате такой обработки карбонатная жесткость исходной воды снижается, примерно до 0,7 мг-экв/кг. Остаточная щелочность обрабатываемой воды возрастает на дозу избытка извести, кремнесодержание снижается на 60-65%, а количество ионов SO_4^{2-} возрастает на дозу коагулянта.

Получение высокого качества обессоленной воды, отвечающей современным требованиям, немыслимо без резкого повышения эффективности работы установок предочистки воды, прежде всего, по глубине удаления в осветлителях суспендированных и органических веществ. Эффективность удаления органических веществ на стадии предочистки может быть значительно повышена за счет применения перспективных коагулянтов и флокулянтов.

В настоящее время для коагуляции поверхностных вод широкое применение получают неорганические коагулянты, среди которых следует выделить полиоксихлориды алюминия $Al_m(OH)_n Cl_{3m-n}$ (ОХА). В зависимости от способа проведения гидролиза и полимеризации при производстве оксихлорида алюминия могут быть получены различные его модификации, характеризующиеся модулем основности и степенью основности. Модуль основности определяется молярным отношением $OH/OH+Cl$, а степень основности – молярным отношением OH/Al . Чем выше модуль основности, тем в меньшей степени при коагуляции происходит снижение величины pH , щелочности и увеличение в обрабатываемой воде концентрации хлоридов. Более глубоко идет удаление органических примесей и снижение цветности воды.

К основным преимуществам оксихлоридов алюминия перед сернокислым алюминием можно отнести следующее:

- при производстве ОХА расход соляной кислоты в эквивалентных единицах в 4-5 раз меньше, чем серной кислоты при производстве $Al_2(SO_4)_3$;
- при одной и той же дозе коагулянта в перерасчете на Al_2O_3 окисляемость и цветность воды снижаются при использовании $Al_2(SO_4)_3$ на 20% и 50%, а при использовании ОХА на 50 и 80%;
- эффективен в более широком диапазоне pH (6-9), иногда (5-10);
- существенно снижается продолжительность образования крупных хлопьев и увеличивается скорость их осаждения;
- в меньшей степени снижается щелочность и показатель pH воды, что позволяет применять его для природных вод с низкой щелочностью без предварительного подщелачивания;

- в обработанной воде увеличение содержания хлоридов (в зависимости от модуля основности ОХА) в 2-8 раз меньше, чем сульфатов при использовании сернокислого алюминия.

Отмеченные преимущества ОХА позволяют рассматривать его как перспективный коагулянт для подготовки воды промышленного и питьевого назначения.

Значительно ускорить и углубить процесс коагуляции позволяет применения флокулянтов или полиэлектролитов, представляющих собой органические соединения, которые содержат в своем составе много ионогенных групп. При растворении в воде происходит ионизация этих групп, при которой сам радикал (молекула) приобретает в одних полиэлектролитах положительный заряд (катионитные флокулянты), в других – отрицательный заряд (анионитные флокулянты). Среди этих веществ практическое применение получили два флокулянта – полиакриламид (ПАА – слабый анионный) и ВА-2 (катионитного типа).

При добавлении ПАА в воду, в которой уже возникли хлопья коагулянта или находится осаждаемая взвесь, происходит укрупнение и утяжеление хлопьев, что ускоряет их осаждение. Сам по себе ПАА не вызывает коагуляцию коллоидов и образование взвеси. Сорбируясь частицами имеющего осадка, ПАА как бы “сшивает” их и образует сетчатую структуру среды, способствующую образованию больших флокул (крупных частиц). Такой сетчатый комплекс оказывается компактнее и тяжелее разрозненных частиц и осаждается быстрее их.

Полиэлектролит ВА-2 не требует применения коагулянта, поскольку он сам вызывает коагуляцию коллоидов. Большая часть последних несет на поверхности частиц отрицательный заряд. Молекулы же ВА-2 заряжены положительно. Поэтому происходит взаимная нейтрализация зарядов, в результате которой молекула ВА-2 сорбируется частицами возникающей взвеси с образованием крупных агрегатов и комплексов, ускоряющих ее осаждение. Полимерный флокулянт ВА-2 представляет собой слегка вязкую жидкость желтого цвета с концентрацией 11%. Доза ВА-2 зависит от концентрации взвешенных веществ и при 10-180 мг/л не превышает 1,0-1,5 мг/л. Полиэлектролит ВА-2 может успешно использоваться так же и при обработке цветных вод увеличенными дозами.

За рубежом сортамент флокулянтов измеряется десятками, что позволяет подобрать оптимальный флокулянт или их смесь для каждой конкретной предочистки и значительно повысить степень очистки воды на этой стадии.

2.3 Способы проведения коагуляции воды

По способу проведения различают реагентную коагуляцию (контактная и объемная) и безреагентную (электрокоагуляция).

На ВПУ ТЭС и АЭС контактный способ применения не получил.

Объемная коагуляция в осветлителях. Наибольшие возможности для предварительной очистки вод с высокой концентрацией взвеси, большой окисляемостью и щелочностью имеет объемная коагуляция, проводимая в осветлителях. Данный способ

коагуляции позволяет повысить продолжительность контакта очищаемой воды с образующейся грубой суспензией и шламом. Этого можно было бы достичь интенсивным перемешиванием. Однако такой путь нецелесообразен, т.к. он сопровождается измельчением шлама и его отделение от воды становится затруднительным. Поэтому к перемешиванию прибегают лишь на участке смешивания реагентов с водой, а в дальнейшем стремятся создать спокойное восходящее движение среды. Для повышения продолжительности контакта в осветлителях создают зону взвешенного шлама, через которую и движется очищаемая вода. Скорость движения воды такова, что частицы взвешенного шлама не уносятся восходящим потоком воды (в среднем скорость равна 1,0 – 1,5 мм/с), а оседают только те из них, которые достигли определенной крупности. Зона взвешенного шлама является той частью аппарата, где с наибольшей скоростью проходят и завершаются процессы очистки воды. Шламозона действует как фильтр, задерживая и укрупняя более мелкие частицы, которые без нее были бы унесены потоком воды.

Для сохранения и стабилизации шламовой зоны необходимо избегать факторов, нарушающих ее. Необходимо следить за постоянством температуры, т.к. ее повышение вызовет образование восходящих струй более теплой воды, что в итоге приведет к нарушению стабильности шламового слоя. По той же причине требуется поддерживать постоянной производительность аппарата, а если ее необходимо изменить, то следует делать это плавно. Чрезвычайно важно освободить воду, поступающую на обработку, от воздушных пузырьков, которые также могут разрушать шламовую зону.

Конструкция осветлителя представлена в разделе 2.7.

Электрокоагуляция. К недостаткам как контактной, так и объемной коагуляции, можно отнести:

- необходимость постоянного и строгого дозирования в осветлитель реагентов: коагулянта и флокулянта;
- наличие оборудования для приготовления и дозирования этих реагентов;
- наличие специальных складских помещений;
- постоянный отвод образующегося шлама;
- повышение солесодержания воды, которое происходит за счет ввода с коагулянтом ионов SO_4^{2-} .

Если сульфаты, вводимые в воду при коагуляции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ оказывают благоприятное воздействие на процесс коагуляции и частично выводятся с осадком в виде CaSO_4 , то при коагуляции FeSO_4 они практически все попадают на следующую ступень очистки и создают дополнительные трудности при их удалении из воды. Фактически, для проведения процесса коагуляции в воду необходимо вводить только ионы алюминия или железа без анионов, затрудняющих в дальнейшем процессы обессоливания.

Этого можно достичь при применении безреагентного электрохимического метода (электрокоагуляции), основанного на анодном растворении металла в воде при прохождении через воду электрического тока с последующим гидролизом катионов

металла. При этом очистка воды от коллоидных веществ осуществляется совокупностью нижеприведенных процессов.

Электрохимическое растворение электродов на аноде, где происходит окисление металла с переходом его ионов в раствор



Непрерывный выход ионов металла в раствор возможен лишь при условии отвода электронов с катода, который осуществляется при протекании реакций восстановления.

Следовательно, вторая часть процесса — восстановительные реакции на катоде:

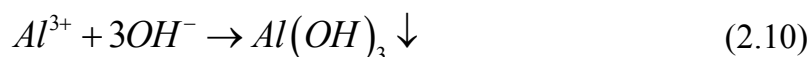


которые вызывают дополнительную диссоциацию молекул воды с образованием ионов OH^-

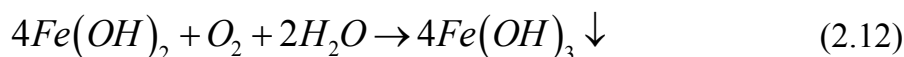


Заключительная стадия процесса — собственно коагуляция:

ионы OH^- образуют с ионами металла гидроокиси $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ без побочных продуктов по реакциям:



Гидроокись железа доокисляется в гидроокись



также без побочных продуктов.

Ведущими странами в области электрокоагуляционной очистки воды являются Россия, Япония, США, Франция.

Существует большое количество различных типов электрокоагуляторов:

- безнапорные пластинчатые;
- с засыпными электродами;
- с массивным анодом.

Метод электрокоагуляции обеспечивает высокий эффект удаления примесей (до 70÷90 % против 50÷60 % при реагентной коагуляции). Кроме того, облегчается эксплуатация, т.к. электрохимические процессы легко поддаются механизации, управлению и автоматизации.

2.4 Умягчение воды методами осаждения

Умягчением называется процесс обработки воды, в результате которого из нее удаляются катионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} . Наибольшее распространение в настоящее время получили три основных метода: термический, реагентный (осаждение) и катионирование (ионный обмен).

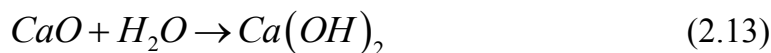
Выбор того или иного метода снижения жесткости определяется качеством исходной воды, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

К методам умягчения воды осаждением относятся: известкование, содоизвесткование, едконатровый метод. Они основаны на обработке воды реагентами, анионы которых образуют с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} малорастворимые соединения: $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, и т.д. с последующим их отделением в осветлителе и осветлительном фильтре.

Так как образующиеся вещества – карбонат кальция и гидроксид магния мало, но все же растворимы в воде, причем их растворимость находится в обратной зависимости от концентрации в обрабатываемой воде ионов CO_3^{2-} и OH^- , то остаточная жесткость воды может быть понижена тем больше, чем выше избыток введенных реагентов–осадителей.

Известкование. Обработка воды известью была известна давно и ранее применялась для умягчения воды при подпитке котлов низкого давления. Учитывая параметры современных котлоагрегатов, этот метод используется теперь только на стадии предварительной очистки, для улучшения работы ионообменной части ВПУ.

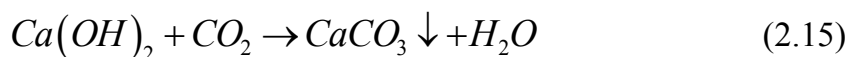
Данный метод заключается в дозировании в обрабатываемую воду суспензии извести, при гашении которой происходит гидратация окиси кальция

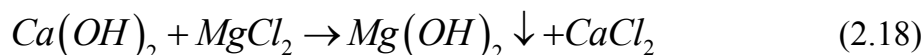
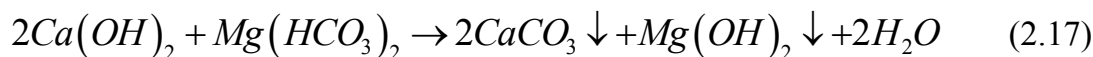


Следующей стадией реакции является диссоциация гидрата окиси кальция



С учетом содержащихся в воде растворенных примесей, протекают следующие реакции:



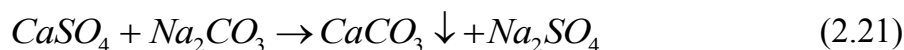
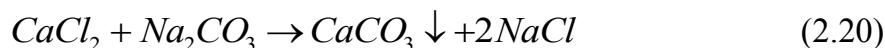


Известкование исходной воды осуществляется для декарбонизации (связывания CO_2), снижения щелочности (карбонатной жесткости), частичного умягчения и снижения солесодержания. При использовании поверхностных вод с карбонатной жесткостью более 2мг-экв/кг обычно совмещают известкование с коагуляцией. При этом происходит более полное удаление взвешенных и органических веществ, соединений кремния и железа.

Известкование целесообразно применять при высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости, или в случаях, когда не требуется удаления из воды солей некарбонатной жесткости.

Теоретическая глубина умягчения воды известкованием определяется растворимостью $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ и зависит от температуры ведения процесса. Практически не удастся добиться получения жесткости известкованной воды ниже 1 мг-экв/кг.

Содоизвесткование. При известковании общая жесткость воды, как указывалось выше, снижается только на величину ее карбонатной составляющей, т.к. перевод Ca^{2-} -ионов в труднорастворимую форму $CaCO_3$ происходит лишь в той мере, в какой образуются ионы CO_3^{2-} в результате разрушения ионов HCO_3^- . Для более полного умягчения в воду необходимо дополнительно ввести ионы CO_3^{2-} , а так же увеличить дозировку ионов OH^- , чтобы перевести в труднорастворимую форму по возможности все ионы Mg^{2+} . Это достигается содоизвесткованием, когда вместе с известью в воду дозируют кальцинированную соду Na_2CO_3 . Вследствие чего, кроме реакций (2.15-2.19), приведенных в разделе **известкование**, происходит удаление солей и кальциевой некарбонатной жесткости:



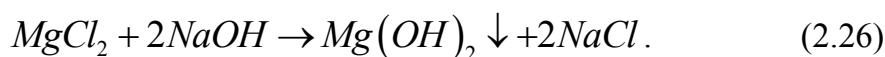
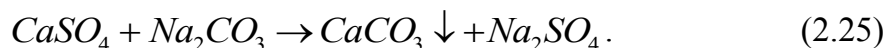
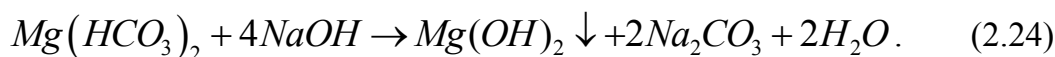
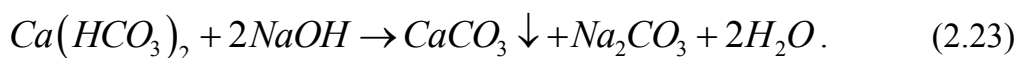
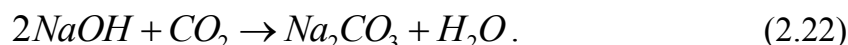
При этом способе предочистки $Ж^{очт} \approx 0,3 \div 0,4$ мг-экв/кг и вода с такими показателями без дополнительной обработки может быть использована в испарителях, паропреобразователях, водогрейных котлах, в тепловых сетях.

Содоизвесткование с коагуляцией признано наиболее совершенной схемой обработки исходной воды среднего качества на предочистке ($Ж_0 = 4 \div 5$ мг-экв/кг; $Щ_0 = 3,5 \div 4,5$ мг-экв/кг, $S = 400 \div 500$ мг/л, окисляемость до $10 \div 15$ мг O_2 /л). Кроме того, в

настоящее время содоизвесткование нашло широкое применение в проектах ВПУ с запрещенным сбросом сточных вод.

При проведении этих процессов избытки реагентов ограничивают, исходя из величины допустимой щелочности воды и по соображениям экономии реагентов. Рекомендуемые пределы: избыток извести не должен превышать 0,2-0,35 мг-экв/кг, а соды - 1 мг-экв/кг.

Едконатровый метод. Гидроксильные ионы OH^- могут быть введены в обрабатываемую воду не только с известью, но и с едким натром $NaOH$. При данном способе умягчения из воды удаляются практически все виды жесткости и происходит декарбонизация воды по реакциям:



Преимущества едконатрового метода умягчения перед содоизвестковым очевидны. Использование одного реагента $NaOH$ позволяет перевести в труднорастворимую форму все виды солей жесткости. Едкий натр легко растворим в воде, что существенно упрощает системы приготовления и дозирования его растворов.

Применение данного метода умягчения воды сдерживается высокой стоимостью щелочи $NaOH$ ($NaOH$ в 3-4 раза дороже извести). Эффективность обработки соответствует содоизвесткованию. Все процессы осаждения и коагуляции проводят в специальном аппарате – осветлителе.

2.5 Фильтрация воды

После осветлителей остаточное содержание взвеси в осветленной воде составляет $\approx 10 \div 20$ мг/кг. Вода с таким содержанием взвешенных веществ не может быть подана на ионообменные фильтры и требует более полного осветления. В схемах ВПУ это производится при помощи фильтрации воды в осветлительных фильтрах, загруженных пористым зернистым материалом.

Зернистые фильтры применяют, в основном, при очистке воды, у которой содержание твердой фазы ничтожно мало. Их назначение – окончательное осветление воды.

Фильтрация воды через слой зернистой загрузки происходит под действием разности давлений на входе в зернистый слой и на выходе из него, которая называется перепадом давлений на слое (ΔP) и определяется следующими факторами:

$$\Delta P = f(v, \mu, d_{\text{экв}}, H_{\text{полн}}), \quad (2.27)$$

где v — скорость фильтрования; μ — вязкость воды; $d_{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр фильтрующей загрузки; $H_{\text{полн}}$ — высота фильтрующего слоя.

Вода, содержащая взвешенные частицы движется через зернистую загрузку. Эффективность процесса зависит от физико-химических свойств примесей, фильтрующей загрузки и гидродинамических факторов. В толще загрузки происходит накопление загрязнений, уменьшается свободный объем пор и возрастает гидравлическое сопротивление загрузки, что приводит к росту потерь напора. Затем наступает момент, когда весь слой загрузки фильтра оказывается насыщенным загрязнениями воды. Концентрация взвешенных примесей на выходе из фильтра начинает возрастать, либо скорость фильтрования падает ниже допустимого предела и загрузку следует промыть от задержанных загрязнений подачей воды в направлении, обратном фильтрованию.

Продолжительность времени между двумя промывками, т.е. время полезной работы определяется по формуле:

$$T = \frac{G_p S H}{v C_{\text{исх}}}, \quad (2.28)$$

где G_p — грязеемкость, характеризующая способность единицы объема фильтрующего слоя к улавливанию определенного количества взвешенных частиц ($G_p \approx 1,5 \div 2$ кг/м³); S — площадь фильтрования, м²; H — высота слоя, м; v — скорость фильтрования, м/ч, $C_{\text{исх}}$ — концентрация взвеси в исходной воде, г/м³.

В зависимости от природы улавливаемых частиц и зернистого материала, соотношения размеров взвешенных частиц и эффективного диаметра фильтрующей загрузки, а также от гидродинамических факторов, задержание взвеси может происходить:

- на поверхности фильтрующего слоя, где образуется грязевая пленка, способная улавливать мельчайшие частицы взвеси (пленочное фильтрование);
- во всем объеме фильтрующей загрузки (адгезионное фильтрование);
- частично на поверхности фильтрующего слоя, а частично во всем объеме (смешанное фильтрование).

При пленочном режиме фильтрования грязевая пленка оказывает дополнительное (быстро и непрерывно возрастающее) гидравлическое сопротивление, что вызывает необходимость в частой промывке фильтрующего материала для удаления задержанной взвеси. Грязеемкость фильтрующего материала при пленочном режиме невелика, но качество фильтрата высокое.

Адгезионному фильтрованию соответствует значительно большая грязеемкость при сравнительно малом гидравлическом сопротивлении, но возможен проскок мел-

ких взвесей. Оно характерно для крупнозернистой загрузки и высоких скоростях фильтрования.

Применение двухслойных или многослойных фильтров позволяет организовать процесс фильтрования по промежуточной схеме. Наибольшее распространение получили двухслойные фильтры, в которых нижнюю часть занимает мелкий кварцевый песок, либо более тяжелый материал, а верхнюю — более крупный, но легкий дробленый антрацит. Грязеемкость таких фильтров в $2 \div 2,5$ раза больше, чем фильтров с однородной загрузкой. Осветлительные фильтры с правильно подобранной и тщательно отмытой фильтрующей загрузкой обеспечивают остаточное содержание взвеси порядка $1,0 \div 1,5$ мг/кг.

Фильтрующие материалы. В качестве фильтрующих материалов в осветлительных фильтрах применяют дробленый антрацит, кварцевый песок, мраморную крошку. Предложены и испытаны новые фильтрующие материалы, обладающие повышенной емкостью поглощения и эффективностью очистки воды. Все применяемые материалы должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой механической прочностью, химической стойкостью, правильно подобранным фракционным составом, должны быть дешевы и легко доступны, не загрязнять воду посторонними примесями. Так, при фильтровании щелочной воды через кварцевый песок может происходить растворение кремнекислоты и обогащение ею фильтрата. Когда загрязнение осветленной воды кремнекислотой нежелательно, целесообразно использовать дробленый антрацит, который химически более стоек.

Прочность фильтрующего материала оценивают двумя показателями:

- истираемостью (процент износа материала вследствие трения друг о друга в процессе промывки) до 0,5 % в год;
- измельчаемостью (процент износа вследствие растрескивания зерен) до 4 % в год.

Актуальность проблем органики для ТЭС и АЭС вызвала необходимость повышения требований к материалам осветлительных фильтров. Известные показатели качества (грязеемкость, измельчаемость, истираемость) остаются определяющими, но дополнительное влияние уделяется химической стойкости, возможности задерживать органические примеси, соединения железа, нефтепродукты. Этим требованиям в наиболее полной мере соответствуют гидроантрациты.

2.6 Полный цикл работы осветлительного фильтра

Полный цикл работы осветлительного фильтра складывается из рабочего периода и процесса восстановления фильтрующих свойств материала загрузки. На рисунке 2.2 представлена принципиальная схема работы осветлительного фильтра.

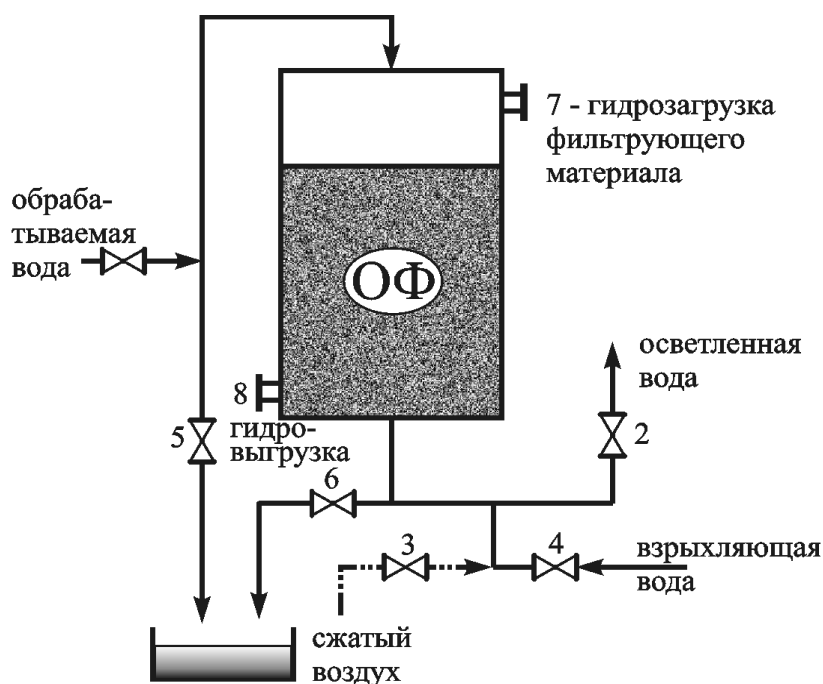


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема работы осветлительного фильтра

Рабочий период заключается в фильтровании обрабатываемой воды под напором 0,6 МПа через слой фильтрующей загрузки со скоростью $5 \div 10$ м/ч. Накопление взвешенных примесей в фильтрующем слое приводит к росту перепада давлений и, следовательно, к снижению расхода воды через фильтр. Гидравлическое сопротивление отмытого слоя составляет порядка 0,01 МПа.

При достижении перепада давления воды равном $0,1 \div 0,12$ МПа фильтр отключают от магистральных трубопроводов. Его место занимает чистый отмытый фильтр. В среднем рабочий период осветлительных фильтров составляет $18 \div 24$ часа.

Отключение осветлительного фильтра на отмывку может проводиться по одному из показателей:

- по продолжительности работы;
- по пропуску заданного объема воды;
- по мутности фильтрата;
- по возрастанию перепада давления на фильтрующем слое.

В условиях эксплуатации предпочтение отдают последнему показателю.

Процесс восстановления фильтрующих свойств материала загрузки производится путем пропуска промывочной воды в направлении противоположном направлению обрабатываемой воды, т.е. снизу вверх в течение 20 минут.

При этом слой материала расширяется на $30 \div 50$ % и, вследствие трения зерен между собой, освобождается от удержанных примесей, которые вместе с потоком воды выносятся из фильтра. Для интенсификации процесса промывки под слой подают сжатый воздух, что позволяет ускорять процесс промывки и сокращать расход промывочной воды. Промывку проводят осветленной водой, поэтому емкость баков осветленной воды кроме часового запаса должна учитывать и объем воды на промывку одного фильтра. После завершения промывки фильтр включают в работу, но первые порции фильтрата в течение $10 \div 15$ минут обычно сбрасывают в дренаж или бак промывочных вод. При эксплуатации многокамерных фильтров промывка каждой камеры производится отдельно, причем первой промывается нижняя камера.

2.7 Основное оборудование предочистки

Осветлители. Процессы коагуляции и известкования осуществляются, как правило, в аппаратах, называемых осветлителями. Осветлители, в которых производится реагентная обработка воды и осуществляется ее осветление до остаточной концентрации взвешенных частиц на уровне $10 \div 20$ мг/кг, являются основным элементом технологической схемы предварительной очистки воды. На ТЭС используют осветлители двух основных типов: для коагуляции и для известкования с коагуляцией. На рисунке 2.3 приведена схема осветлителя ВТИ-1000И. Работа такого осветлителя протекает в следующей последовательности.

Исходная вода, подогретая в подогревателе исходной воды до заданной температуры, подается по восходящему трубопроводу в воздухоотделитель, где освобождается от пузырьков воздуха. Из воздухоотделителя по опускной трубе через тангенциально направленный ввод с регулирующим устройством исходная вода поступает в нижнюю часть аппарата — смеситель воды и реагентов. Тангенциальный подвод сообщает потоку исходной воды вращательное движение, которое способствует хорошему перемешиванию воды с реагентами. Известковое молоко, раствор коагулянта и флокулянт ПАА поступают в смеситель по радиально направленным трубопроводам. Известковое молоко вводится выше, чем исходная вода, раствор коагулянта — выше известкового молока, а раствор ППА — в верхнюю часть смесителя.

Химическое взаимодействие реагентов с растворенными в воде веществами завершается в нижней части осветлителя. Образование, увеличение размеров и задержание хлопьев происходит на дальнейшем пути восходящего движения воды. Этот процесс наиболее оптимально протекает в спокойной гидродинамической обстановке, поэтому вращательное движение воды гасится установленными выше вертикальными и горизонтальными перфорированными перегородками. Восходящий поток воды поддерживает образующийся шлам во взвешенном состоянии, создавая таким образом контактную среду, выполняющую роль взвешенного фильтра, способного задерживать мельчайшие примеси. Эта контактная среда имеет громадную поверхность и создает весьма благоприятные условия для протекания физико-химических процессов (сорбция, кристаллизация и др.), обеспечивающих эффективную обработку воды. Верхняя граница взвешенного шлама, образующего контактную среду, находится на уровне верхней кромки шламоприемных окон шламоуплотнителя. Некоторая часть воды из верхней части контактной среды вместе с наиболее крупными частицами осадка через шламоприемные окна поступает в шламоуплотнитель. Основной поток обрабатываемой воды после контактной среды проходит зону осветления и сливается через отверстия в приемный желоб, а оттуда в распределительное устройство и по

трубопроводу отводится в бак осветленной воды. В шламоуплотнителе происходит осаждение шлама;

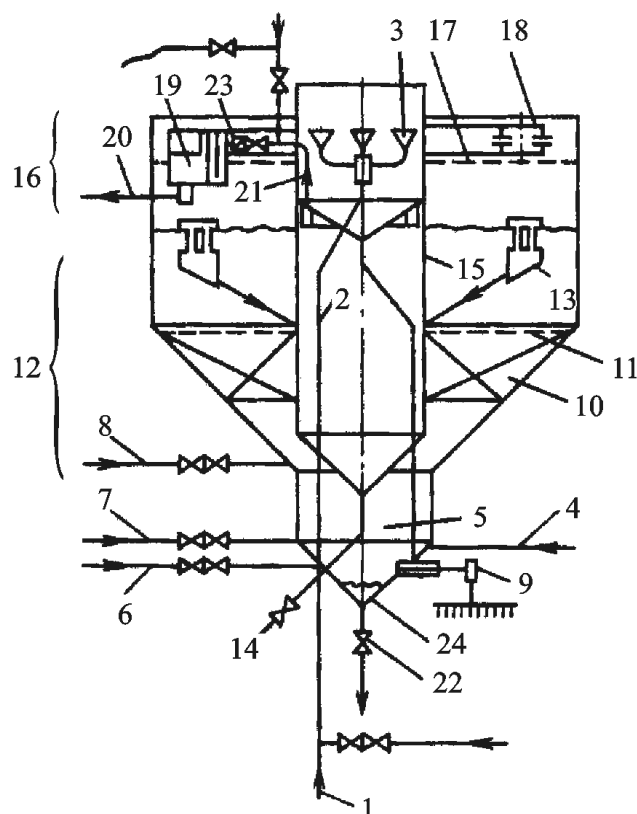


Рисунок 2.3 – Схема осветлителя производительностью 1000 м³/ч СКБ ВТИ для известкования воды:

1 – подвод исходной воды; 2 – подъемный трубопровод; 3 – воздухоотделитель; 4 – подача в осветлитель промывочных вод осветлительных фильтров; 5 – смеситель воды и реагентов; 6 – подача известкового молока; 7 – подача коагулянта; 8 – подача флокулянта; 9 – опускная труба с регулирующим устройством; 10 – вертикальные перегородки; 11 – горизонтальные перегородки; 12 – зона контактной среды; 13 – шламоприемные окна; 14 – продувка шламоуплотнителя; 15 – шламоуплотнитель; 16 – зона осветления; 17 – распределительная решетка; 18 – сборный желоб; 19 – распределительное устройство; 20 – трубопровод подачи осветленной воды в бак; 21 – отвод осветленной воды из шламоуплотнителя; 22 – трубопровод сброса грубых частиц грязи и опорожнения осветлителя; 23 – задвижка; 24 – грязевик

проходящая через него вода возвращается в сборный коллектор, откуда в распредустройство и далее вместе с основным потоком осветленной воды поступает в сборный бак. Расход возвращаемой из шламоуплотнителя воды (так называемая отсечка) регулируется специальной задвижкой. Скапливающийся в шламоуплотнителе осадок удаляется при продувке (непрерывной и периодической) в дренаж. Находящийся в работе осветлитель представляет собой систему, состояние равновесия и устойчивости которой требует строгой стабилизации таких параметров, как температура поступающей в осветлитель воды (колебания допускаются не более ± 1 °С) и производительность осветлителя. Эти два параметра определяют нормальную работу воздухоотделителя, так как их колебания в ту или иную сторону изменяют раство-

римось и общее количество газа, выделяющегося из воды. Пузырьки воздуха, попадая в нижнюю часть осветлителя, а затем в зону контактной среды, будут сорбироваться частицами взвешенного осадка, что вызовет резкое ухудшение качества осветленной воды. Применение осветлителей необходимо при концентрации взвешенных веществ в исходной воде 100÷200 мг/л и выше. Для окончательного осветления вода после осветлителей направляется на осветлительные фильтры.

Однако необходимо отметить, что осветлители данного типа были разработаны ВТИ более 30 лет назад и к настоящему времени морально устарели. Разработаны и прошли промышленные испытания два типа новых осветлителей: с рециркуляцией активного шлама и жалюзийного типа. Через данные конструкции осветлителей можно пропускать обрабатываемую воду с более высокими скоростями, их эксплуатация возможна без жесткого соблюдения постоянного расхода обрабатываемой воды, более эффективно происходит удаление органических веществ, а вынос шлама значительно меньший, чем в старых конструкциях за счет более стабильной работы шламового фильтра. Конструктивно такие осветлители значительно проще и более удобны в управлении. На рис. 2.4. представлена технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-30.

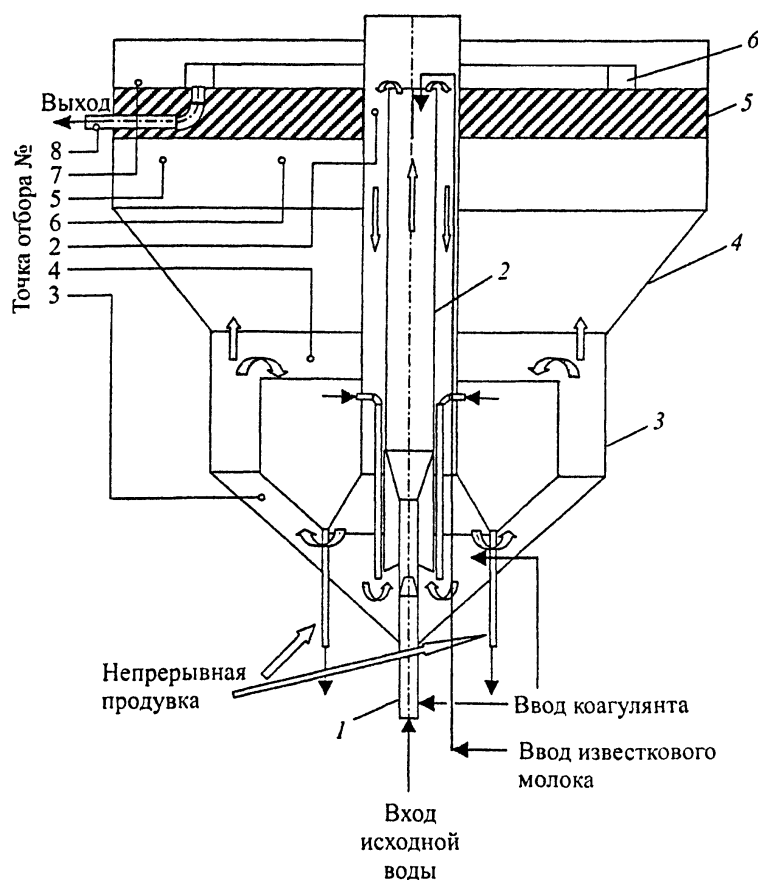


Рисунок 2.4 - Технологическая схема работы осветлителя ОРАШ-300

Исходная вода с помощью гидрозелеватора проходит ограничительный трубопровод 1, имеющий в верхней части отбойное устройство. В верхнюю часть этого трубопровода вводится известковое молоко. Затем поток делает поворот на 180° и направляется вниз по большому ограничительному устройству 2, имеющему форму перевернутой воронки. При этом происходит отделение воздуха. В конусную часть большого ограничительного устройства вводится коагулянт. Часть нисходящего потока воды с образовавшимся шламом направляется к гидрозелеватору и вновь смешивается с потоком исходной воды, другая часть шламового потока направляется в зону контактной среды.

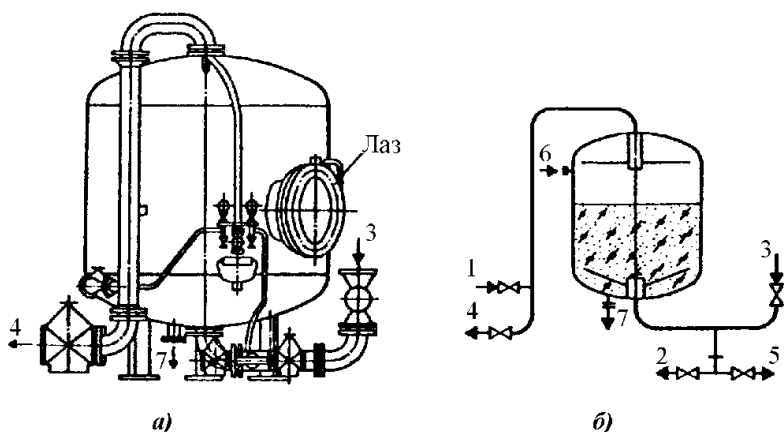


Рисунок 2.5 – Общий вид *а)* и принципиальная схема работы *б)* вертикального однокамерного осветлительного фильтра: 1 – подвод исходной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды; 5 – сброс первого фильтрата; 6 – гидрозагрузка фильтрующего материала; 7 – гидровыгрузка фильтрующего материала

направляется самотеком в бак осветленной воды. Управление технологическими процессами в осветлителе ОРАШ-30 автоматическое. Качество осветленной воды: взвешенных веществ – 1-2 мг/кг.

Осветлительные фильтры предназначены для удаления из воды взвешенных примесей разной степени дисперсности и широко применяются в схемах водоподготовительных установок электростанций, промышленных и отопительных котельных.

Как было показано выше, осветление воды при пропуске ее через осветлительный фильтр происходит в результате прилипания к зернам фильтрующего материала грубодисперсных примесей, которые задерживаются на его поверхности и в порах.

Осветлительные фильтры можно классифицировать по следующим признакам:

- по фракционному составу фильтрующего материала они бывают насыпные и намывные;
- по рабочему давлению – безнапорные открытые и напорные;
- по количеству фильтрующих слоев – одно- и многослойные;
- по числу параллельно работающих камер – одно-, двух- и трех камерные;
- по способу фильтрования – одно- и двух поточные.

В схемах обработки воды на ТЭС, промышленных и отопительных котельных наиболее широко представлены вертикальные однопоточные напорные осветлительные фильтры (рисунок 2.5).

Фильтр состоит из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Дренажно-распределительные устройства являются важнейшим элементом конструкции осветлительного фильтра. Верхнее дренажно-распределительное устройство предназначено для подвода в фильтр и равномерного распределения по площади по-

За счет резкого снижения скорости восходящего потока на выходе из зоны контактной среды, шлам отделяется от обрабатываемой воды и попадает в шламприемное устройство 3, где происходит его уплотнение. Далее поток обрабатываемой воды, пройдя зону осветления 4, попадает в тонкослойный отстойник 5 (жалюзийный сепаратор) для очистки осветленной воды от тонкодисперсной взвеси и через кольцевой водосборный желоб 6,

перечного сечения обрабатываемой воды, а также для удаления из фильтра взрыхляющей воды.

Нижнее дренажно-распределительное устройство обеспечивает равномерный сброс осветленной воды и равномерное распределение по сечению фильтра промывочной воды и сжатого воздуха.

Трубопроводы и запорная арматура, расположенные по фронту фильтра, позволяют в процессе эксплуатации переключать потоки воды и сжатого воздуха.

Пробоотборные устройства предусмотрены для отбора проб исходной воды и фильтрата на анализ, здесь же расположены манометры для контроля за перепадом давления на слое фильтрующего материала.

На цилиндрической части корпуса располагаются верхний и нижний люки, предназначенные для монтажа и ремонта дренажно-распределительных устройств, для загрузки и выгрузки фильтрующего материала. Верхний смотровой люк служит также для наблюдения за поверхностью слоя фильтрующего материала.

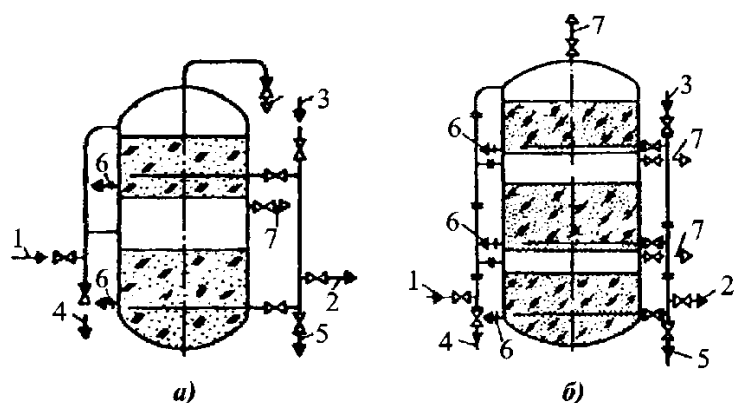


Рисунок 2.6 – Схемы работы двухкамерного *а)* и трехкамерного *б)* осветлительных фильтров:

1 – подвод исходной воды; 2 – отвод отработанной воды; 3 – подвод промывочной воды; 4 – отвод промывочной воды; 5 – сброс первого фильтрата; 6 – гидровыгрузка фильтрующего материала

Конструкции двух- и трех камерных осветлительных фильтров состоят из тех же основных элементов. Различие состоит в том, что корпуса этих фильтров по высоте разделены глухими плоскими перегородками и каждая камера имеет верхние и нижние дренажно-распределительные устройства (рисунок 2.6). Многокамерные фильтры позволяют существенно сократить расход металла и площадь, необходимую для установки фильтров.

Высота фильтрующего материала, загруженного в фильтр, составляет около одного метра. Часть полости фильтра остается свободной для возможности расширения слоя материала при его взрыхляющей промывке.

2.8 Намывные фильтры

Особенностью намывных фильтров является фильтрование воды через тонкий слой (4-6 мм) порошкообразного материала (порошкообразная или волокнистая целлюлоза, смесь порошкообразных ионообменных смол, перлит, диатомит). Приготовленную пульпу намывают циркуляционными насосами на фильтрующие элементы фильтра. Конструкции фильтрующих элементов весьма разнообразны, но во всех

случаях они представляют собой трубу диаметром 30-50 мм с отверстиями, закрытыми чехлами из полимерной или металлической сетки с отверстиями диаметром порядка 100 мкм. Иногда на трубу, служащую каркасом, навивается нержавеющая проволока с расстоянием между витками 100-150 мкм.

На рисунке 2.7 изображена схема намывного фильтра. В цилиндрическом корпусе 1 установлена трубная доска 2, к которой крепятся фильтрующие элементы 3.

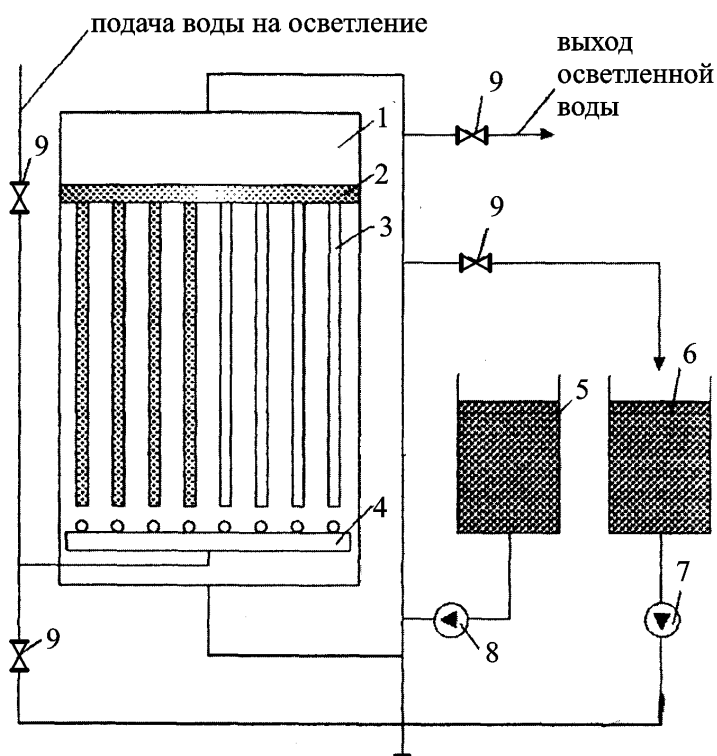


Рисунок 2.7 – Схема намывного фильтра;
1 – корпус фильтра; 2 – трубная доска; 3 – фильтрующие элементы; 4 – распределительное устройство; 5 – бак промывочных вод; 6 – бак приготовления фильтрующего материала; 7,8 – насосы; 9 – арматура.

Фильтрующий материал в необходимом количестве загружается в бак 6, заливается водой и размешивается до получения однородной суспензии, которая затем насосом 7 подается на фильтрующие элементы через распределительное устройство 4. Суспензия фильтруется через сетки, вода уходит в бак 6, а материал образует на поверхности элемента фильтрующий слой. После зарядки фильтра на него подают обрабатываемую воду до тех пор, пока не истощится грязеемкость фильтрующего слоя. Затем материал смывают и удаляют из фильтра.

Очистку воды или конденсата на намывных фильтрах производят при скорости фильтрования 5 – 10 м/ч. Во время работы контролируют перепад давления на фильтре Δp . Отключают на

перезарядку при достижении перепада давления порядка 0,2 МПа или при снижении нагрузки примерно на 50 % по сравнению с нагрузкой на свеженамытом фильтре. Отработанный материал смывают и удаляют из фильтра в дренаж. На очищенную фильтрующую поверхность намывают свежий слой фильтрующего материала. Намывные фильтры обеспечивают высокую степень осветления воды. За счет больших площадей фильтрования они высокопроизводительны и компактны, имеют низкие расходы воды на собственные нужды. Однако данные фильтры требуют дополнительных затрат, связанных с приготовлением и намывом пульпы, а также с тем, что пульпа используется однократно.

Намывные фильтры используются на ТЭС и АЭС при подготовке питательной воды, для очистки реакторных вод и конденсата от масел и продуктов коррозии теплоэнергетического оборудования. Использование намывных фильтров целесообразно

для «мягкого» регулирования борной кислоты при очистке теплоносителя I контура ВВЭР. Для данных фильтров допустимы более высокие температурные пределы, чем это возможно для конденсатоочистки с насыпными ФСД. Они могут размещаться в тепловой схеме дальше от конденсаторов и очищать не только турбинный конденсат но и питательную воду, что расширяет возможности использования углеродистых сталей для конденсатно-питательного тракта АЭС. Намывные фильтры с использованием ионнообменных смол обеспечивают хорошую очистку от коллоидно-дисперстных примесей, а при обессоливании конденсатов с малым солесодержанием качество фильтрата на намывных ионообменных фильтрах выше, чем фильтрата ФСД с насыпным слоем.

2.9 Электромагнитные фильтры

Перспективным методом удаления железооксидных соединений из воды и высокотемпературного теплоносителя АЭС является электромагнитная сепарация. Она основана на магнитном взаимодействии намагниченных элементов наполнителя фильтра с нерастворимыми соединениями железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающими ферромагнитными свойствами.

Конструкция фильтра представлена на рисунке 2.8.

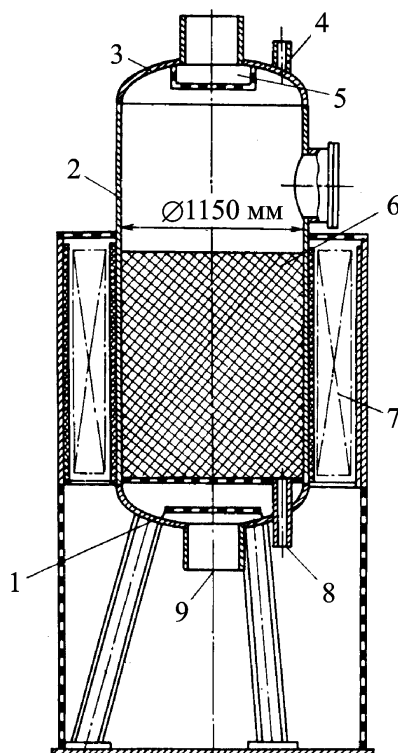


Рисунок 2.8 - Электромагнитный фильтр АФЭм-1,15-10:

1 - нижнее распределительное устройство; 2 - корпус; 3 – патрубок для выхода очищенной и промывочной воды; 4 - патрубок для загрузки шариковой засыпки; 5 - верхнее распределительное устройство; 6 - шариковая засыпка; 7 - соленоид; 8 - патрубок для выгрузки шариковой засыпки; 9 - патрубок для ввода исходной воды и отвода промывочной воды

Фильтр состоит из корпуса 2, окруженного обмоткой соленоида 7 и содержащего засыпку из стальных шариков диаметром 6...7 мм. Под действием магнитного поля соленоида оксиды железа располагаются между шариками в виде концентрических сфер; притом электромагнитный фильтр частично работает и как механический фильтр. Соленоид 7 работает на постоянном токе напряжением до 500 В. Степень очистки воды или конденсатов от магнитных продуктов коррозии зависит в основном от «железоемкости» фильтра, т.е. от количества оксидов железа, приходящихся на 1 кг шариковой засыпки, и с ростом «железоемкости» снижается. Реальное значение «железоемкости» составляет 1,5 г/кг. Высота слоя шариковой засыпки колеблется в пределах 500–1000 мм.

Его эффективность определяется соотношением магнитных и электромагнитных форм соединений железа в фильтруемой среде, магнитных и гидродинамических сил, действующих на эти соединения.

Электромагнитный фильтр более эффективен при фильтровании жидкости с повышенной концентрацией железа, в которой присутствуют относительно крупные его соединения, обладающие большой силой взаимодействия с намагниченными частицами наполнителя фильтра. В данной жидкости более вероятен процесс укрупнения соединений железа в условиях взаимодействия магнитного поля и образования агрегатов из этих соединений.

При эксплуатации электромагнитных фильтров большое значение имеют выбор места установки фильтра и оптимальная периодичность его включения в работу. Электромагнитные фильтры целесообразно устанавливать в местах конденсато-питательного тракта ТЭС и АЭС с возможно большей температурой воды, где наиболее вероятно преобладание ферромагнитных форм железooksидных соединений.

Достоинствами электромагнитного фильтра являются его высокая производительность (скорость фильтрования может достигать 100 м/ч), малый расход воды на собственные нужды и возможность полной автоматизации процесса очистки. К недостаткам можно отнести его высокую стоимость и комплектующих его устройств.

2.10 Способы удаления железа в природных водах

Железо находится в природной воде в растворенном коллоидном и взвешенном состоянии в виде различных химических соединений.

- дивалентное – растворенное в виде ионов Fe^{2+} ;
- трехвалентное – в виде взвеси или осадка коллоидов Fe^{3+} ;
- органическое – в виде различных растворимых комплексов с природными органическими кислотами (гуматами) коллоидов.
- бактериальное – продукт жизнедеятельности железобактерий; железо находится в их оболочке;

Подход к очистке вод от железа определяется формой его существования в данной воде, концентрацией, требованием к качеству воды.

Вода, содержащая железо в виде хорошо растворимого бикарбоната закисного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, сперва прозрачна и чиста на вид. Но даже при непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо окисляется с образованием труднорастворимого гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, придавая воде желтовато-бурую окраску. Это делает воду, содержащую железо в концентрациях более 0,3 мг/кг, неприемлемой для использования для технических и питьевых нужд без предварительного обезжелезивания.

Удаление из воды железа — одна из самых сложных задач в практике водоочистки. В настоящее время существует целый ряд способов обезжелезивания: окисление, каталитическое окисление, ионный обмен, мембранные методы, дистилляция. Однако универсального и экономически оправданного метода нет. Каждый применим только в определенных пределах и имеет как достоинства, так и существенные недостатки.

Метод обезжелезивания, в каждом конкретном случае, определяется исходя из ионного баланса соединений железа, эксплуатационных и технологических возможностей комплекса водоподготовки, влияния метода обезжелезивания на качество подпиточной и котловой воды.

Окисление с последующей фильтрацией. При содержании железа в воде до 10 мг/кг и показателе pH более 6,8 находит применение упрощенная схема аэрации воды воздухом. По данной схеме ввод сжатого воздуха производят в трубопровод исходной воды с последующим фильтрованием ее на напорных осветлительных фильтрах. Образовавшийся в результате реакции окисления труднорастворимый гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ задерживается на фильтрующей загрузке. Однако необходимо учитывать, что при этом в обработанной воде в результате гидролиза $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ увеличивается содержание свободной углекислоты CO_2 , уменьшается щелочность, вода содержит некоторое количество избыточного кислорода. Поэтому при использовании данного метода обезжелезивания для подготовки подпиточной воды паровых котлов деаэратор должен работать безупречно.

Если концентрация железа в воде превышает 10 мг/кг, аэрацию рекомендуется производить в специальных устройствах (типа декарбонизатора), а затем направлять воду также на осветлительные фильтры. Вместо воздуха возможно применение более сильных окислителей (хлора, озона, перекиси водорода, перманганата калия).

Каталитическое окисление с последующей фильтрацией. Суть метода заключается в том, что реакция окисления железа происходит на поверхности гранул специальной фильтрующей среды на основе диоксида марганца (MnO_2), обладающей свойствами катализатора (ускорителя химической реакции окисления). Для загрузки напорных фильтров наибольшее распространение получили оксидирующие загрузки типа Manganese Greensand (регенерируются раствором KMnO_4) или Birm, Mandix (не требующие регенерации). Железо в присутствии диоксида марганца быстро окисляется и оседает на поверхности гранул фильтрующей среды. Впоследствии большая часть окисленного железа удаляется в дренаж при обратной промывки фильтра. Таким образом, слой гранулированного катализатора одновременно является и фильтрующей средой. К достоинствам таких фильтров можно отнести компактность, вы-

сокую производительность, достаточно полное окисление растворенного железа. К недостаткам - неэффективность в отношении органического железа и ограничение применения при содержании железа в воде 10-15 мг/кг.

Ионнообменные фильтры, в которых ионы Fe^{2+} обмениваются на ионы Na^+ . Этот метод удобен тем, что удаление ионов железа происходит одновременно с умягчением воды. Однако, процесс ионного обмена не позволяет снизить концентрацию железа менее 0,3 мг/кг. Кроме того, под воздействием растворенного в воде кислорода происходит окисление двухвалентного железа Fe^{2+} в трехвалентное Fe^{3+} с образованием труднорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которое обволакивает зерна катионита и лишь частично удаляется при регенерации. В результате это приводит к снижению рабочей обменной емкости смолы, а затем и к полной ее деградации. Поэтому использование смолы ионообменных установок для удаления растворенного железа ограничивается его исходной концентрацией до 2 мг/кг. Тем не менее, именно применение ионообменных смол рассматривается как наиболее перспективное направление в борьбе с железом и марганцем в воде. Однако для этого нужны такие ионообменные смолы, которые не отравлялись бы органическим железом и гидроксидом железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ведущие фирмы-производители ионообменных смол ведут в этом направлении активную работу.

Мембранные методы. Применение мембран пока не входит в число стандартных методов борьбы с присутствием в воде железа, тем не менее, микрофльтрационные мембраны пригодны для удаления окисленного трехвалентного железа, ультра – и нанофльтрационные мембраны также способны удалять коллоидное и бактериальное железо, а обратноосмотические мембраны удаляют даже растворенное органическое и неорганическое железо.

Практически применение мембранных систем ограничено тем, что они требуют тщательной предварительной подготовки воды и весьма недешевы.

Дистилляция является давно известным и проверенным способом глубокой очистки воды. Вода, испаряясь, освобождается практически ото всех растворенных и нерастворенных примесей, включая все формы железа, но дистилляторы потребляют значительное количество энергии (электрической или тепловой), что делает их использование не рентабельным.

ГЛАВА III. ПРОЦЕССЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

3.1 Физико-химические основы ионного обмена

Осветленная на предочистке вода практически не содержит грубо- и коллоидно-дисперсных примесей, но основная часть истиннорастворенных примесей в ней остается. Для дальнейшей очистки воды в настоящее время широко применяют ионный обмен, а также мембранные методы.

Ионообменная технология самая применяемая в настоящее время для умягчения и обессоливания воды. Эта технология позволяет добиться качества воды, соответствующего нормам различных промышленных энергетических объектов.

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаляемые из нее примеси не образуют осадка, требующего постоянного удаления, и тем, что такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. Поэтому эксплуатация ВПУ, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект обработки выше, чем установок предочистки.

Метод ионного обмена основан на использовании специальных ионообменных материалов – ионитов. Иониты представляют собой твердые, нерастворимые, ограниченно набухающие в воде вещества. В основе этих материалов лежит каркас (матрица), несущий положительный или отрицательный заряд, и подвижный противоион, заряд которого компенсирует заряд матрицы. Этот подвижный противоион способен извлечь из раствора ион такого же заряда и обменяться с ним, изменяя в желаемом направлении ионный состав воды. Способность ионов к такому обмену объясняется их специфической структурой (рисунок 3.1).

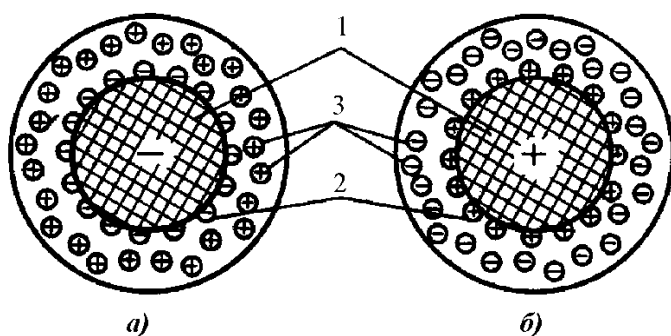


Рисунок 3.1 – Схема структуры зерна ионита
а) - катионит, б) – анионит: 1 – матрица; 2 – потенциалобразующие ионы; 3 – ионы диффузионного слоя.

(противоионов). Ионы диффузионного слоя обладают повышенным запасом кинетической энергии и могут выходить из него в раствор, но при этом из раствора в диффу-

Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), на которую нанесены специальные химически активные функциональные группы атомов ионита, способные при помещении ионита в раствор к образованию на поверхности матрицы потенциалобразующих ионов, т.е. к возникновению заряда. Вследствие этого вокруг матрицы создается диффузионный слой из противоположно заряженных ионов

зионный слой должны переходить ионы того же знака в статически эквивалентных количествах (сохранение принципа электронейтральности). Таким образом, в процессе ионного обмена можно различить три основных момента:

1. возникновение заряда твердой фазы (матрицы) в результате появления на ней потенциалобразующих ионов;
2. образование ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов вокруг матрицы;
3. замена ионов, образующих диффузионный слой, ионами того же знака, находящимися в растворе.

Реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций электролитов – эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса. То есть, ионный обмен представляет собой процесс стехиометрический, и на каждый эквивалент одного иона, поглощаемого из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона того же знака. Обратимость процесса обмена ионов позволяет экономично использовать ионообменный материал. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления исходного состояния ионита, т.е. произвести его регенерацию.

В принципе ионитами могут являться такие вещества, которые практически нерастворимы в воде и в молекуле которых содержатся группы, способные или к адсорбции отдельных ионов из раствора, или к диссоциации с отдачей ионов одного какого либо знака заряда. Эти группы получили название функциональных групп.

В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы, могут иметь или положительные заряды (рисунок 3.1, а), и тогда такой ионит называют катионитом, или отрицательные заряды (рисунок 3.1, б), и тогда такой ионит называют анионитом.

Аналогично тому как существуют сильные и слабые кислоты и основания (т.е. полностью или частично диссоциирующие в воде), в ионитах диссоциации могут подвергаться или практически все функциональные группы, содержащиеся в их твердой фазе, или только небольшой процент. Соответственно этому катиониты делят на сильно- и слабокислотные; а аниониты на сильно- и слабоосновные. И так же, как диссоциация сильных кислот и оснований практически не зависит от величины pH раствора, от нее так же не зависит и диссоциация сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов. В тоже время (аналогично слабым кислотам и основаниям) степень диссоциации слабоосновных анионитов наоборот, возрастает с понижением кислотности раствора и убывает с повышением щелочности.

В катионитах в качестве фиксированных ионов могут быть: сульфогруппы ($-SO_3^-$), карбоксильные группы ($-COO^-$), группы фосфорной ($-PO_3^-$) и фосфористой ($-PO_3H^-$) кислот.

Фиксированными ионами анионита могут быть амино- ($-NH_3^+$) и имино ($=NH_2^+$) группы, четвертичные амины ($=\overset{|}{N}^+$) (все эти группы являются производными аммиака); черточками в них обозначены ионные связи, знаками «+» или «-» — заряды функциональных групп.

Природа фиксированного иона оказывает решающее влияние на ионообменные свойства ионитов. Например, катионит, имеющий в качестве фиксированного иона сульфогруппу (SO_3^- – анион сильной кислоты), а в качестве противоиона – ион водорода, проявляет свойства сильной кислоты, т.е. способен к обмену катионов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Катионит, имеющий в качестве фиксированного иона карбоксильную группу (COO^- – анион слабой кислоты), в качестве противоиона тот же ион водорода, проявляет уже свойства слабой кислоты, т.е. способен к обмену катионов только в щелочной среде. Таким образом, катиониты по свойствам бывают сильнокислотными и слабокислотными.

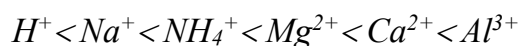
Аниониты, имеющие в качестве фиксированных ионов амино- и имино-группы, а в качестве противоионов гидроксильные группы OH^- , осуществляют обмен анионов только в кислых средах, как слабые основания, и являются поэтому слабоосновными анионитами. Аниониты, имеющие в качестве фиксированных ионов четвертичное аммониевое основание $=\overset{|}{N}^+$, а в качестве противоионов – группы OH^- , сохраняют положительный заряд не только в кислой, но и в нейтральной, а также в щелочной среде и являются сильноосновными.

Сильноосновные аниониты могут извлекать из водных растворов анионы слабых и сильных кислот. Но они обычно имеют более высокую стоимость и обладают меньшей общей обменной емкостью, чем слабоосновные аниониты, поэтому их применяют главным образом для поглощения кремниевой кислоты в установках глубокого обессоливания воды. Извлечение же анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) производится с помощью слабоосновных анионитов.

Таким образом, при полном обессоливании воды применяют обе группы анионитов, причем сильноосновные аниониты используют во второй ступени обессоливания для поглощения кремниевой кислоты.

Важную роль в технологии ионного обмена играет так же селективность – способность ионита к преимущественной адсорбции одних видов ионов по сравнению с другими. Причиной, вызывающей селективность ионного обмена, является различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой.

Для катионов на сильнокислотном катионите ряд селективности выглядит следующим образом:



Каждый последующий катион более интенсивно поглощается катионитом, чем предыдущий; другими словами, каждый предыдущий катион будет вытесняться из катионита последующим, если они находятся в растворе в сопоставимых концентрациях. По мере истощения катионита катион, обладающий наименьшей способностью поглощения, начинает вытесняться в фильтрат более активными ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Аниониты так же характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов. Ниже представлен ряд селективности для анионов на высокоосновном анионите в котором каждый предыдущий анион поглощается сильнее, чем последующий:



Таким образом при ионном обмене каждый предыдущий ион способен вытеснять из ионита последующий при отсутствии избытка предыдущего иона. При наличии же избытка идет обратная реакция, например, при регенерации ионита.

Однако на практике необходимо учитывать, что при использовании различных марок ионитов (особенно, когда меняется функциональная группа и в молекулу ионита вводятся дополнительные группы OH или комплексообразующие группы) к этим рядам необходимо подходить с осторожностью, так как при этом не исключена вероятность резкого изменения порядка расположения ионов в рядах селективности.

3.2 Материалы для ионитной обработки воды и их характеристики

Ионитные материалы можно рассматривать как своеобразные твердые электролиты. Ионообменными свойствами обладают многие соединения как естественного, так и искусственного происхождения. Наибольшее распространение, благодаря лучшим характеристикам, получили искусственные иониты на основе синтетических высокомолекулярных смол.

Ионообменная смола представляет собой мелкие шарики, изготовленные из специальных полимерных материалов. Она обладает уникальными свойствами и способна улавливать из воды ионы из различных веществ, “впитывать” их в себя, отдавая в замен “запасенные” ранее обменные ионы. Таким образом, ионообменные смолы представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакцию обмена с ионами раствора.

Качество ионообменных материалов характеризуется рядом физико-химических и технологических свойств, определяющих эффективность использования ионитов для обработки воды, а также расход реагентов на их регенерацию, потери ионитов в процессе эксплуатации и другие технологические показатели.

К важнейшим физическим показателям ионитов относятся: гранулометрический состав, насыпная плотность, механическая прочность.

Гранулометрический (фракционный) состав измеряется в мм и в зависимости от вида ионита колеблется от 0,3÷1,5 мм. Основная масса ионитов по составу полидисперсна, но в настоящее время появились и активно используются в новых технологиях ионообменные смолы с исключительно однородным гранулометрическим составом (монодисперсные иониты).

К основным преимуществам таких ионитов перед полидисперсными можно отнести:

- более высокую обменную емкость;
- возможность работы на повышенных скоростях;
- существенное снижение расхода воды на собственные нужды;
- высокий срок службы;
- устойчивость к отравлению органикой и другим вредным соединениям.
- снижение потерь смолы и т.д.

Моносмолы исключительно хорошо зарекомендовали себя в технологиях, использующих противоточную регенерацию.

Насыпная плотность (насыпной вес), т/м³, вес единицы объема ионита. Различают значения насыпного веса в сухом и влажном состояниях. Различие этих значений характеризует способность ионита к набуханию и оценивается коэффициентом набухания, который зависит от pH воды, природы и концентрации растворенных в ней солей ($K_n = 1,05 \div 1,6$). Этот коэффициент необходимо учитывать при засыпке ионита в фильтр в сухом состоянии.

Механическая прочность характеризует стойкость ионита к истиранию. При эксплуатации иониты подвергаются механическим нагрузкам (сдавливанию, трению). Механическая прочность оценивается коэффициентом истираемости – потерей массы ионитом в год (не более 3÷5 %).

К основным химическим свойствам ионитов относятся химическая стойкость, степень кислотности или основности, обменная емкость, глубина удаления из воды поглощаемых ионов.

Химическая стойкость ионитов выражается в способности противостоять растворяющему действию воды и ее примесей. Кроме того, под действием среды может происходить пептизация (размягчение) ионитов. Химическая стойкость во многом зависит от pH среды, природы и концентрации растворенных ионов, а главное от температуры воды. Как правило и катиониты, и аниониты более устойчивы в кислых, чем в щелочных средах, особенно повышенной концентрации.

Кислотность или основность ионитов является важным показателем для правильного выбора ионообменного материала для конкретных условий их эксплуатации (понятии основности и кислотности смотрите в разделе 3.1.).

Важной характеристикой ионообменных смол является емкость – весовая, объемная и рабочая. Весовая и объемная емкости являются стандартными показателями и

определяются в лабораторных условиях по стандартным методикам (их значения указаны в паспортных данных). Рабочая обменная емкость не может быть измерена в лабораторных условиях, так как она зависит от геометрических размеров слоя смолы и от конкретных условий обработки воды (уровень и способ регенерации, скорость пропуска обрабатываемой воды и регенерационных растворов, состав и концентрация растворенных примесей и т.д.)

Обменная емкость ионита, показывает количество активных групп (в г-экв), приходящихся на единицу объема ионита (м^3). Полная обменная емкость $E_{\text{полн}}$ показывает количество ионов, которое может быть сорбировано ионитом при полной замене в нем активных ионов. Ее определяют в момент выравнивания концентрации поглощаемого иона в воде и фильтрате.

На практике фильтрование прекращают тот в момент, когда концентрация определяемого иона в фильтрате составляет некоторое весьма малое значение. Такую обменную емкость называют рабочей.

Рабочая обменная емкость $E_{\text{раб}}$ характеризуется количеством ионов, которое может быть поглощено ионитом в конкретных производственных условиях и зависит от:

- природы ионита;
- гранулометрического состава;
- качества исходной воды (Fe, Mn, органика);
- значения pH исходной воды, температуры, высоты слоя ионита;
- площади фильтрования;

Глубина удаления из воды поглощаемых ионов определяет эффективность ионообменной обработки воды, т.е. величину остаточной концентрации поглощаемого иона в фильтрате, при конкретных условиях обработки воды.

Важным технологическим показателем является также **удельный расход реагента** на регенерацию ионита, выражаемый в граммах этого вещества, затраченного на вытеснение из ионита 1 г-экв поглощенных ионов, (г/г-экв). Часто удельный расход реагента относят к 1 м^3 ионита (во влажном состоянии) и выражают в $\text{кг}/\text{м}^3$ или г-экв/ м^3 .

3.3 Особенности применения ионообменных материалов на АЭС

Особенность применения ионообменных материалов в атомной энергетике обусловлена их недостаточной стойкостью к действию ионизирующих излучений, более жесткими требованиями к водному режиму первого контура АЭС, в частности к содержанию ионов Cl , а также необходимостью переработки и захоронения отработанных смол и продуктов их регенерации, что является специфичным для атомной энергетике.

Удаление из воды радионуклидов способом ионного обмена основано на том, что многие радионуклиды находятся в воде в виде ионов или коллоидов, которые при соприкосновении с ионитом также поглощаются фильтрующим материалом, но погло-

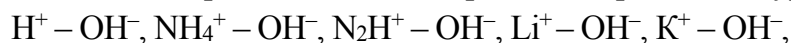
шение носит физический характер. Объемная емкость смол по отношению к коллоидам намного ниже, чем к ионам.

На полноту поглощения радионуклидов ионитами оказывает влияние содержание в воде большого количества неактивных элементов, являющихся химическими аналогами радионуклидов. Такими элементами, например, для цезия являются натрий и калий, для стронция – магний и кальций. При насыщении ионита по неактивному элементу,

например по солям жесткости, в фильтрате появляется ^{90}Sr . Поэтому относительно засоленные потоки должны подвергаться двухступенчатой очистке.

В условиях ионизирующих излучений используются только особо чистые иониты в водородной и гидроксильной форме (КУ-2-8 чс, АВ-17-8 чс), которые предварительно подготавливаются – замачиваются в целях набухания и отмываются от мелкой фракции (таблица 3.1).

В установках обработки радиоактивных вод используются разные формы ионитов в зависимости от принятого водного режима первого контура:



а в случае борного регулирования реактивности реактора $\text{K}^+ - \text{H}_2\text{BO}_3^-$. Очистка воды первого контура производится на установке спецводоочистки (СВО-1), состоящей из ФСД. Она служит как для удаления продуктов коррозии из реакторной воды, так и для регулирования физико-химического состава воды (поддерживаются нормируемые показатели). Установка СВО-1 улучшает радиационную обстановку, снижая радиоактивность теплоносителя на один-два порядка.

Циркуляционная вода первого контура подается на установку СВО-1 с главного циркуляционного насоса (ГЦН) и возвращается после очистки в контур, байпасируя реактор, поэтому такой процесс называется байпасной очисткой.

В смешанном слое для обработки радиоактивных вод иониты используются при соотношении катионита и анионита, равном 1:1 или 1:2.

Таблица 3.1. Перечень ионитов, разрешенных для применения на АЭС

Тип ионита	Проектиру- емая за- грузка	Иониты производства зарубежных фирм			
		Bayer	Dow Chemical	Rom and Haas	Purolaie
Слабокислот- ный катионит			MAC-3		C 104,C 106
Сильнокис- лотный кати- онит	КУ-2-8	Monoplus S100	HCR-S Marathon C Monosphere 650C	Amberlite IR 120Na Amberlite IR 120H Amberjet 1200 Na Amberjet 1200 H Amberjet 1500 H Ambersep 252 H	SGC 100*10* SGC 650
Сильнокис- лотный кати- онит класса	КУ-2-8чС	S100 KR/H	Monosphere 650C NG 500C NG	Amberlite IRN 97 H Amberlite IRN 77 Дуолайт ARC 9652	NRW I00R
Слабооснов- ный анионит	АН-31	MP64	MWA-1 Marathon WBA Marathon WBA2 Monosphere 66	Amberlite IRA 96 Amberlite IRA 67	A100, A 847, A 845, A 123
Сильнооснов- ный анионит	АВ-17-8	Monoplus M500	Marathon A Marathon A2 Marathon 11 Monosphere 550A	Amberlite IR 402CI Amberjet 4200C1 Amberjet 4400OH Ambersep 900OH Ambersep 900OSO4	SGA 600, SGA 550, A 600 A 500P
Сильнооснов- ный анионит ядерного класса	АВ-17-8чС, АВ-17-8як	M500 KR/OH	Monosphere 550A LC NG	Amberlite IRN 78	NRW 600 R
Готовая смесь ли ФСД			Monosphere MR-500 LC NG	Amberlite IRN 150	

Однородная смесь ионитов (шихта) позволяет удалять из контурной воды загрязнения, случайно поступающие при некачественной отмывке от реагентов фильтров уста-

новок, связанных с подпиткой контура, а также от продуктов разложения ионообменных материалов под действием ионизирующего излучения и высокой температуры.

В условиях калиевоаммиачного водного режима первого контура катионит байпасной очистки работает в смешанных K^+ и NH_4^+ -формах. Оптимальное соотношение катионита в K^+ - и NH_4^+ -формах создается в процессе работы фильтра.

Перед пуском реактора в теплоноситель вводят аммиак и катионит переводится из H^+ -формы в NH_4^+ -форму. После выхода реактора на мощность в теплоноситель начинают дозировать КОН до достижения устойчивой концентрации калия. Затем ввод КОН прекращают и в воду дозируют только аммиак.

Таким образом, вода первого контура при борном регулировании реактивности реактора содержит борную кислоту, калий и аммиак, поэтому в процессе работы катионит из водородной переводится в калиевоаммиачную форму, а анионит – в борную H_2BO_3 -форму, и в таком виде иониты очищают воду от всех ионных примесей, за исключением калия и борной кислоты.

Фильтрующий материал установки СВО-1 не регенерируется. Для работы СВО-1 важна радиационная стойкость ионитов. В процессе работы под воздействием радиации наблюдается уменьшение обменной емкости, существенное (приблизительно на 40 %) для анионита и незначительное для катионита.

На энергоблоке с реакторами типа ВВЭР-1000 имеется четыре замкнутых контура сбора и переработки сточных вод:

- организованных протечек и продувочной воды первого контура (СВО-2);
- борного концентрата (СВО-6);
- продувочной воды парогенераторов (СВО-5);
- трапных вод (СВО-3) и вод спецпрачечной (СВО-7).

Очистка воды бассейна выдержки и воды из баков аварийного запаса бора осуществляется на установке СВО-4.

При истощении иониты установок СВО регенерируются: катионит — азотной кислотой (при этом он переводится в H^+ -форму), анионит – едким натром или едким кали (переводится снова в OH^- - форму).

В установках обработки радиоактивных вод в силу жестких требований по содержанию Cl^- в питательной воде регенерация должна производиться раствором NaOH высшего качества, содержание хлоридов в котором не превышает 1 %. Для регенерации катионита на АЭС используются серная и азотная кислоты.

Преимуществами серной кислоты являются дешевизна и возможность использования для ее хранения и транспортировки оборудования из углеродистой стали, а недостатком – низкая растворимость сульфатов кальция, магния и, как следствие, образование накипи на греющих поверхностях выпарных аппаратов.

В отличие от сульфатов нитраты не образуют накипи, все соли азотной кислоты растворимы. К недостаткам азотной кислоты относятся более высокая стоимость, необходимость применения оборудования из нержавеющей стали, кроме того, обезвоженный нитрат (селитра) с органическими веществами может образовывать взрывчатую смесь, что создает значительные трудности при отверждении радиоактивных отходов.

Ионизирующее излучение также вызывает разрушение ионитов. При этом существенную роль играют тип излучения, его энергия, значение потока и время облучения. Облучение существенно изменяет обменную емкость, набухаемость и растворимость ионитов. Глубина изменений свойств зависит от структуры ионита, природы фиксированных ионов и противоионов.

Небольшие дозы облучения повреждают функционально-активные группы, вызывая их отщепление и деградацию, которая сопровождается понижением основности анионитов. Образующиеся при этом низкомолекулярные соединения переходят в воду. По составу они близки к продуктам термического разложения.

С повышением дозы облучения повреждается сам каркас полимера, при этом количество органических соединений, поступающих в воду, заметно увеличивается.

Сульфокислотные катиониты обладают более высокой радиационной стойкостью, чем аниониты и карбоксильные катиониты.

3.4 Процессы ионного обмена

В технологии водоподготовки для удаления из воды растворенных примесей применяют следующие процессы:

- катионирование — удаление из воды катионов. В зависимости от обменного иона процессы получили название: водород-катионирования (обменный катион H^+); натрий-катионирование (обменный катион Na^+); аммоний-катионирование (обменный катион NH_4^+). Принятые обозначения: HR , NaR , NH_4R , где R — комплекс матрицы и функциональной группы;
- анионирование — удаление из воды анионов. Обменными анионами при анионировании являются анионы OH^- и Cl^- . Обозначения процессов ROH , RCl .

Процессы катионирования имеют самостоятельное применение в схемах умягчения воды. Анионирование применяется лишь в комплексе с катионированием для обессоливания воды. Процессы ионного обмена обычно протекают в специальных аппаратах — насыпных ионитных фильтрах.

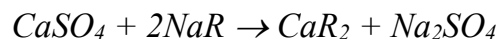
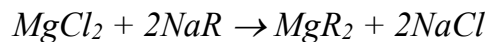
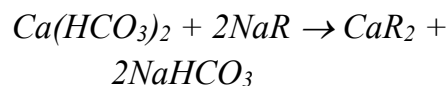
Натрий-катионирование. Обработка воды путем Na -катионирования заключается в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы Na^+ с образованием натриевых солей. При этом катионит поглощает из воды катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие жесткость, а в воду из катионита переходит два одновалентных ионов Na^+ , т.е. обмен ионами происходит в эквивалентных количествах (рисунок 3.2).

Протекающие при этом реакции ионного обмена записываются следующим образом:

Ca(HCO₃)₂, MgCl₂,
CaSO₄ и т.д.



Рисунок 3.2 – Процесс натрий-катионирования воды



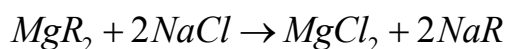
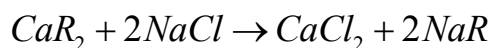
Из приведенных реакций видно, что анионный состав обрабатываемой воды при Na-катионировании остается постоянным, поэтому и суммарная концентрация катионов, участвующих в ионном обмене, постоянна. Однако массовая концентрация катионов

несколько возрастает, т.к. эквивалентная масса иона Na⁺ выше эквивалентных масс ионов Ca²⁺ и Mg²⁺. Вследствие этого солесодержание фильтрата будет несколько выше солесодержания воды, поступающей на фильтр. К главному недостатку процесса Na-катионирования относится то, что щелочность обрабатываемой воды остается неизменной, т.е. Щ^{ост} = Щ^{исх}.

Для восстановления обменных свойств катионита при Na-катионировании используют поваренную соль NaCl (8-10%-й концентрации):



Реакции ионного обмена:



Водород-катионирование. При H-катионировании воды обменными ионами являются катионы H⁺. В процессе фильтрования воды через слой катионита происходит поглощение из воды всех содержащихся в ней катионов (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др.), а в фильтрат переходит эквивалентное количество ионов водорода с образованием минеральных кислот (рисунок 3.3).

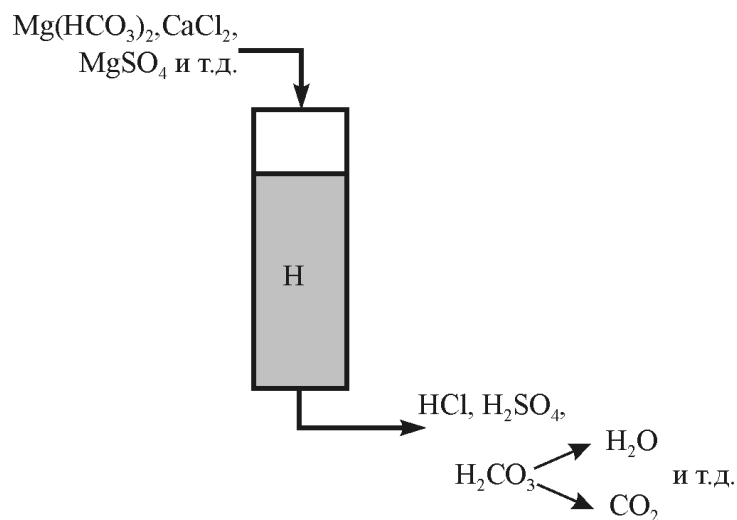
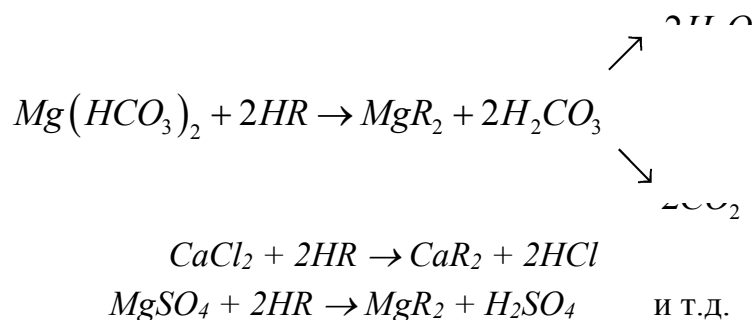


Рисунок 3.3 – Процесс водород-катионирования воды.

Одновременно с основным процессом происходит разрушение H^+ -ионами бикарбонатной щелочности (или карбонатной жесткости) воды с выделением свободной углекислоты CO_2 .

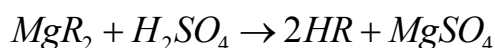
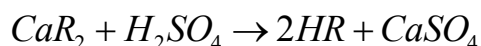


Анализ протекающих при водород-катионировании реакций позволяет сделать следующий вывод. Так как сумма всех катионов, содержащихся в природных водах, как правило больше ее карбонатной жесткости, то водород-катионированная вода имеет кислую реакцию, вследствие наличия в ней минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т.д.), что заставляет сочетать H -катионирование с другими видами ионной обработки воды — Na -катионированием или OH -анионированием. Разрушение солей карбонатной жесткости при H -катионировании приводит к соответственному снижению соле-содержания фильтрата.

Для восстановления свойств катионита при водород-катионировании используют 1÷1,5% серную кислоту H_2SO_4 :



При этом протекают следующие реакции ионного обмена:



ОН-анионирование. При ОН-анионировании воды обменным анионом является ион OH^- , который в процессе фильтрования воды через слой анионита поглощает из нее анионы. В технологии химического обессоливания данный процесс сочетают с водород-катионированием, поэтому на анионитный фильтр поступает вода содержащая сильные и слабые минеральные кислоты (рисунок 3.4.).

При фильтровании водород-катионированной воды через слой анионита происходит обмен анионов кислот на гидроксид ион OH^- , содержащийся в анионите.

Для удаления из обрабатываемой воды анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) фильтр загружают низкоосновным анионитом. Реакции протекающие на низкоосновном анионите:

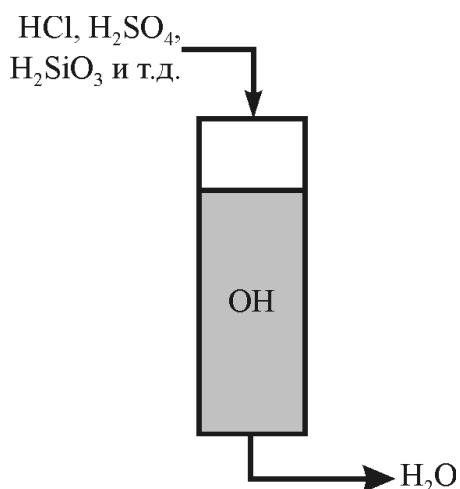
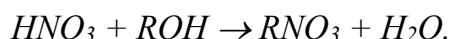
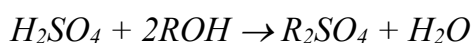
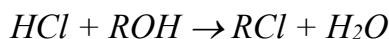
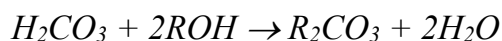
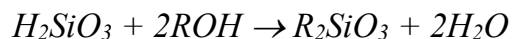


Рисунок 3.4 – Процесс анионирования воды

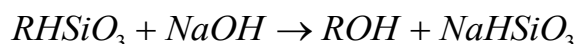
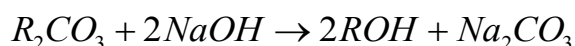
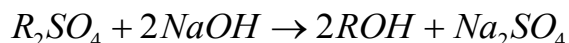
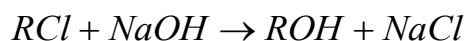
Фильтр, загруженный высокоосновным анионитом, способен удалять из воды анионы как сильных, так и слабых кислот (HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; $HSiO_3^{2-}$; SiO_3^{2-} и т.д.), но, ввиду дороговизны и более низкой обменной емкости, его используют преимущественно на второй ступени обессоливания для удаления анионов слабых кислот и предотвращения проскоков анионов сильных кислот. Реакции, характерные для высокоосновного анионита:



Для восстановления обменных свойств низко- и высокоосновного анионита при анионировании используют щелочь $NaOH$ 4% концентрации:



Реакции восстановления:



Способы проведения регенераций. Регенерация истощенного ионита производится путем пропуска через его слой соответствующего регенерационного раствора с содержанием обменных ионов в концентрации, превышающей стехиометрические соотношения обмениваемых ионов.

В зависимости от способа пропуска регенерационного раствора через слой ионита различают регенерацию прямоточную, противоточную.

При проведении прямоточной регенерации регенерационный раствор через истощенный ионит пропускают по направлению обработки воды (сверху-вниз). Наиболее полный обмен ионов при этом будет происходить в верхних слоях загрузки фильтра, т.к. именно они будут постоянно контактировать со свежим раствором. Далее по мере прохождения раствора в нижележащие слои в ионите будет все более и более возрастать концентрация вытесняемых ионов при одновременном снижении концентрации обменных ионов. Поэтому в нижних слоях ионита регенерация будет протекать менее полно. При включении фильтра в работу вода, пройдя очистку в верхних хорошо отрегенерированных слоях, захватит в нижних слоях удаляемые ионы. Для снижения этого негативного явления при прямоточной регенерации применяют увеличение расхода реагента против стехиометрического в 2,5÷3,5 раза, что безусловно сказывается на экономических показателях водоподготовки и на качественном составе сточных вод.

Способ противоточной регенерации предусматривает движение в ионитном фильтре обрабатываемой воды и регенерационного раствора в противоположных направлениях (вода сверху вниз, раствор снизу вверх или наоборот).

Противоточная технология разделяется на две категории: прямой и обратный противоток. При прямом противотоке обрабатываемая вода подается на фильтр сверху вниз, а регенерационный раствор, при проведении регенерации, снизу вверх. При обратном противотоке наоборот: обрабатываемая вода поступает на фильтр снизу вверх, а регенерационный раствор сверху вниз.

Многочисленные сравнения прямоточных и противоточных систем подтвердили, что введение регенерационных растворов в направлении, противоположном рабочему потоку, дает существенные преимущества.

Такой подход гарантирует, что наиболее полно регенерируемый слой смолы – это слой непосредственно у выхода рабочего потока воды из фильтрующей загрузки.

Когда вода входит в фильтрующую загрузку во время рабочего цикла она последовательно вступает в контакт со все более полно регенерированной смолой, что обеспечивает получение высококачественной обессоленной воды, минимизируя при этом вероятность проскока ионов, и максимально увеличивая рабочую обменную ем-

кость загруженной смолы. Регенерация осуществляется быстрее и более эффективно при пониженном потреблении химических реагентов и меньшем количестве промывной воды. Кроме того противоточные технологии положительно сказываются на количестве и качестве сточных вод ВПУ, снижая требования к утилизации отходов и уменьшая затраты.

3.5 Полный цикл работы ионитного фильтра

Полная работа любого ионообменного фильтра имеет циклический характер и состоит из ряда операций: ионирование воды – удаление из нее молекулярно-дисперсных примесей, которое заканчивается истощением ионита; регенерация – восстановление обменной способности ионита, которая проходит последовательно следующие этапы: взрыхление, пропуск регенерационного раствора, отмывка.

Слой ионита (ионообменная смола) по ходу движения обрабатываемой воды в процессе ионного обмена можно условно разделить на три зоны.

Первая зона – это зона истощенного ионита, так как все находящиеся в ней противоионы использованы для обмена на ионы обрабатываемой воды. В этой зоне продолжается селективный обмен между ионами самой обрабатываемой воды, т.е. наиболее подвижные ионы, содержащиеся в воде, вытесняют из ионита менее подвижные (рисунок 3.5).

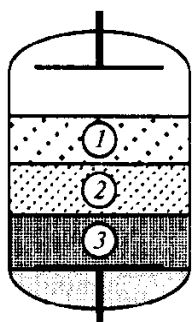


Рисунок 3.5 – Расположение зон работы ионита в фильтре: 1 – зона истощения; 2 – зона полезного обмена; 3 – зона свежего ионита.

Вторую зону называют зоной полезного обмена. Здесь начинается и заканчивается полезный обмен противоионов ионита на ионы обрабатываемой воды. В этой зоне частота обмена ионов обрабатываемой воды на противоионы ионита преобладает над частотой обратного обмена ионов обрабатываемой воды и поглощенных ионитом ионов.

Третья зона – это зона неработавшего, или свежего, ионита. Проходящая через этот слой ионита вода содержит только противоионы ионита и поэтому не изменяет ни своего состава, ни состава ионита.

По мере работы фильтра первая зона – зона истощенного ионита – возрастает, заставляя работающую зону 2 опускаться за счет уменьшения зоны свежего ионита 3, и, наконец, выходит за нижнюю границу загрузки фильтра. Здесь высота третьей зоны равна нулю. В фильтрате появляется и начинает возрастать концентрация наименее сорбируемых ионов, и полезная работа ионитного фильтра заканчивается. Фильтр переводят в режим восстановления рабочей обменной емкости.

Взрыхление предназначено для устранения уплотнения ионита, препятствующего свободному доступу регенерационного раствора к его зернам и удаления из фильтра механических загрязнений (продукты коррозии, измельченный ионит и т.п.).

Кроме того, взрыхляющая промывка ионита разрушает некоторые пути фильтрации, обеспечивая тем самым достижение более полного контакта ионита с регенерационным раствором, с обрабатываемой водой, устраняет гидравлические перетоки.

Взрыхляющую промывку проводят путем пропуска через фильтр в течение 15÷20 минут восходящего потока воды со скоростью обеспечивающей приведение всей массы ионита во взвешенное состояние. Оптимальная интенсивность взрыхления устанавливается в процессе эксплуатации и зависит от вида ионита, диаметра его зерен. Эта операция должна проводиться без выноса рабочих фракций ($\geq 0,3$ мм).

После операции взрыхления через ионит с заданной скоростью пропускают определенное количество регенерационного раствора необходимой концентрации.

При этом происходит обратная замена ионов, поглощенных ионитом, на ионы регенерационного раствора и иониты переходят в свою первоначальную форму. Но не все ионы ионита полностью обмениваются на ионы регенерационного раствора, часть их останется нерегенерированной.

Не полностью регенерированные слои по ходу обрабатываемой воды в прямоточном фильтре будут находиться в нижних слоях ионита, а в противоточном – в верхних по ходу воды (рисунок 3.6)

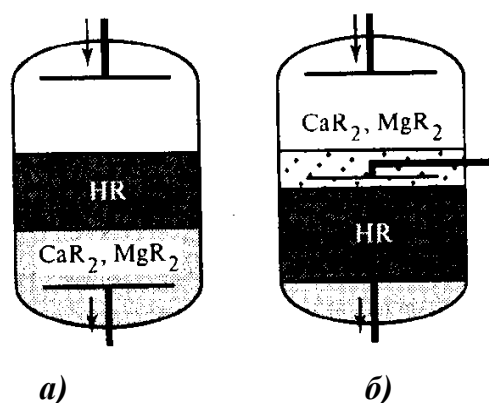


Рисунок 3.6 – Условное расположение остаточных катионов кальция и магния в слое катионита при регенерации в прямоточном а) и противоточном б) фильтрах

Отмывка слоя ионита от продуктов регенерации и избытка реагента производится отмывочной водой (обессоленной, умягченной) в течение определенного времени в направлении пропуска регенерационного раствора.

На рисунке 3.7 представлен ионитный параллельноточный фильтр, с необходимыми для проведения описанных операций трубопроводами и арматурой.

Процесс ионного обмена происходит при открытых задвижках 1 и 2.

Подвод взрыхляющей воды осуществляют через задвижку 4 с отводом ее в дренаж через задвижку 5. Пропуск регенерационного раствора происходит при открытых задвижках 3 и 6. Подвод отмывочной воды производят через задвижку 1 со сбросом через задвижку 6. Штуцеры 7 и 8 служат соответственно для гидровыгрузки и гидрозагрузки фильтрующего материала.

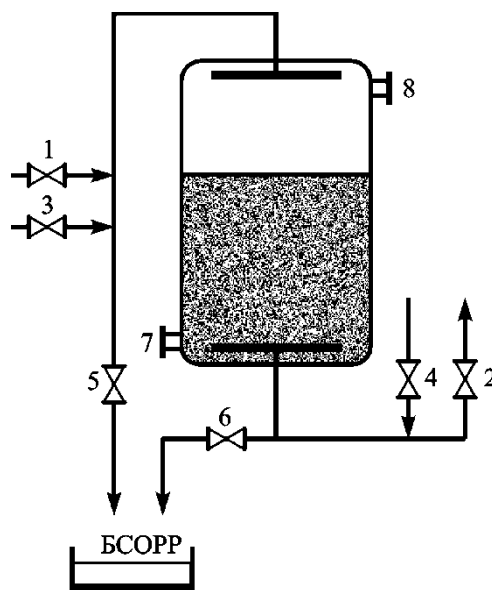


Рисунок 3.7 – Принципиальная схема параллельноточного Н-катионитного фильтра:

3.6 Противоточные технологии очистки воды

Противоточное фильтрование заключается в подаче регенерационного раствора и обрабатываемой воды в разных направлениях. Преимущества противоточного фильтрования были известны давно, но промышленное применение оно нашло лишь с появлением специальных конструкций фильтров и развитого производства разнообразных высокоэффективных ионитов. При противоточной технологии ионирования наиболее хорошо отрегенированный катионит расположен в том слое, который находится на выходе из фильтра. Обрабатываемая вода проходит слои ионита со всё более увеличивающейся глубиной регенерации, то есть концентрационный напор сохраняется по всему пути воды. Тем самым обеспечивается высокое качество умягчения и обессоливания, наиболее полно используется рабочая обменная емкость ионита, уменьшается расход реагентов, воды на собственные нужды и количество сточных вод. В настоящее время известны несколько технологий противоточного фильтрования, принципиально различающихся по направлениям потоков: поток воды – снизу вверх, регенерация – сверху вниз; поток воды – сверху вниз, регенерация – снизу вверх.

Технология АПКОРЕ

В настоящее время широко используется противоточная технология АПКОРЕ (UPCORE) – это современная противоточная технология ионообменной регенерации с плотной упаковкой фильтрующего слоя.

Технология АПКОРЕ не усложняет конструкцию фильтра и не требует сложной инженерной разработки. Отечественные прямоточные фильтры легко реконструируются под эту технологию.

В фильтре, работающем по этой технологии, обрабатываемая вода движется сверху вниз, регенерационный раствор – снизу вверх (рисунок 3.8).

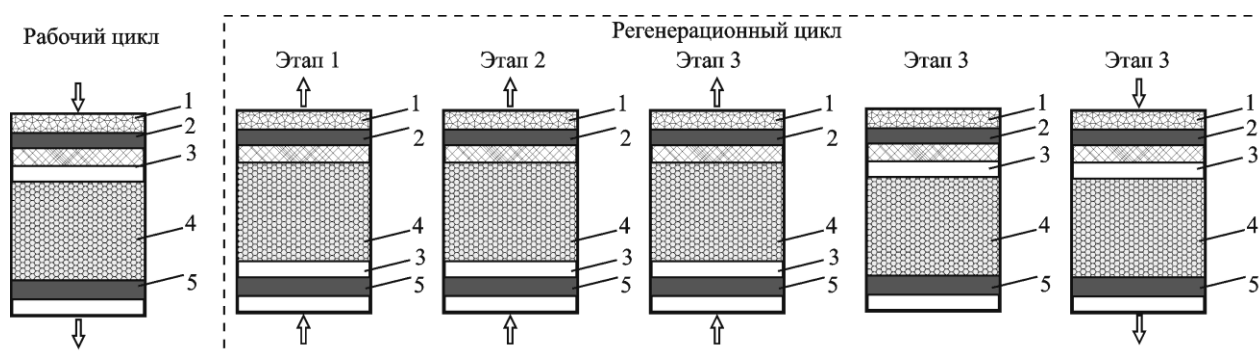


Рисунок 3.8 - Очистка воды по технологии АПКОРЕ:

1 – слой инертного материала; 2 – верхняя дренажно-распределительная система; 3 – свободное пространство; 4 – ионит (один или два слоя); 5 – нижняя дренажно-распределительная система.

Рабочий цикл: ввод обрабатываемой воды сверху фильтра

Регенерационный цикл:

этап 1 – ввод обессоленной (умягченной) воды в фильтр снизу вверх;

этап 2 – ввод регенерационного раствора реагентов в фильтр снизу вверх;

этап 3 – ввод обессоленной (умягченной) воды в фильтр для предварительной отмывки ионита снизу вверх;

этап 4 – оседание ионита;

этап 5 – ввод осветленной или умягченной воды в фильтр для окончательной отмывки ионита сверху вниз.

Технология обладает всеми преимуществами противоточных технологий. Так как во время рабочего цикла вода движется сверху вниз (30–40 м/ч), слой ионита остается зажатым при любых колебаниях нагрузки, даже при полном прекращении подачи воды. Таким образом, хорошо отрегенированный слой ионита в нижней части фильтра не разрушается. Перед подачей в фильтр регенерационного раствора слой ионита в течение 3–5 мин большим потоком воды со скоростью около 30 м/ч поднимается вверх – до соприкосновения с инертным материалом. Наличие такого материала – одна из принципиальных особенностей технологии. Верхнее дренажно-распределительное устройство прикрито и как бы погружено в слой плавающего слоя инертного материала. Через этот слой свободно проходят вода, взвешенные примеси, ионитная «мелочь», а целые гранулы ионита, которые в отсутствие «инерта» поток мог бы унести из фильтра, задерживаются. Регенерационный раствор двух разных концентраций пропускается снизу вверх в течение 30 – 40 мин с такой скоростью (примерно 10 м/ч), что поднятый в предыдущей операции слой ионита остается прижатым к слою инертного материала. Две эти операции, помимо своих прямых функций, отменяют необходимость взрыхляющей промывки. Следующие этапы регенерации: отмывка ионита снизу вверх от остатков регенерационного раствора со скоростью примерно 10 м/ч в течение 30 мин; оседание слоя ионита в течение 5–10 мин; отмывка ионита сверху вниз со скоростью 20 – 30 м/ч в течение 30 – 40 мин. Весьма важная особенность технологии АПКОРЕ – возможность осуществления послойной загрузки анионитов в одном фильтре без каких-либо разделяющих устройств. За счет специального подбора слабоосновного и сильноосновного анионитов с соответству-

ющими значениями плотностей слой слабоосновного анионита всегда сохраняет свое положение над слоем сильноосновного анионита, защищая последний от отравления органическими веществами. Наконец, простота технологии, универсальность конструкции позволяют использовать стандартные параллельноточные фильтры для противоточного фильтрования, заменяя только внутренние дренажно-распределительные устройства. Специально для технологии АПКОРЕ фирма Dow Chemical Co. («Дау Кемикал Компани») разработала и поставляет на рынок серию ионообменных смол с прекрасными гранулометрическими (монодисперсные), физико-механическими и кинетическими свойствами. В частности, не менее 90% гранул ионита имеют размеры не более $\pm 10\%$ средних значений размеров, что особенно значимо при двухслойной загрузке фильтров.

Технология PUROPACK это современная противоточная технология ионного обмена в однослойных (однокамерных) или в двухслойных (двухкамерных) фильтрах, с почти полной их загрузкой ионообменной смолой, то есть, с почти полным отсутствием свободного от загрузки пространства в фильтре.

При переходе с традиционных технологий на технологию PUROPACK, сокращается количество единиц фильтровального оборудования за счет замены двухступенчатых систем ионирования на одноступенчатые, применения двухслойных фильтров, увеличения скоростей фильтрования. Сокращается объем загружаемых ионообменных смол, количество единиц арматуры. Сокращается расход реагентов на регенерацию, объем воды, расходуемой на собственные нужды установки и объем стоков от регенерации.

Технология PUROPACK позволяет использовать существующее ионообменное оборудование путем его реконструкции.

Компактные установки PUROPACK просты в управлении, не требуют больших затрат на автоматизацию.

В целом, применение технологии PURCPACK вместо традиционных прямоточных технологий позволяет значительно сократить капитальные и эксплуатационные затраты.

Технологический процесс состоит из следующих операций:

Вода, подлежащая обработке, подается на нижнюю дренажно-распределительную систему фильтра, контактирует с ионообменной смолой, проходя через нее снизу вверх и выводится из фильтра через верхнюю дренажно-распределительную систему. При этом, вся масса загруженного в фильтр материала поднимается вверх и прижимается к верхней дренажно-распределительной системе. Для предотвращения блокирования гранулами ионообменной смолы щелей в колпачках верхней дренажно-распределительной системы, верхнее пространство фильтра загружается гранулированным инертным материалом с удельной массой $< 1,0 \text{ кг/дм}^3$.

После истощения ионообменной способности смолы подача воды на фильтр прекращается, ионообменная смола опускается на нижнюю дренажно-распределительную систему и производится операция восстановления ионообменной

способности ионита (регенерация) путем подачи на фильтр регенерационного раствора.

Раствор регенеранта подается на фильтр через верхнюю дренажно-распределительную систему, контактирует с ионообменной смолой, проходя через нее сверху вниз. Отработанный раствор выводится из фильтра через нижнюю дренажно-распределительную систему. Раствор регенеранта готовится на воде, прошедшей последнюю стадию обработки (обессоленная или умягченная) из бака обессоленной (умягченной) воды собственных нужд.

После прекращения подачи раствора регенеранта на фильтр производится отмывка фильтра (промывка смешения) - вытеснение регенерационного раствора обессоленной (умягченной) водой от остатков отработавшего регенеранта. Промывка фильтра производится сверху вниз по линии регенерации из бака обессоленной (умягченной) воды собственных нужд;

После прекращения отмывки производится операция быстрой промывки, цель которой - полная очистка ионообменной смолы от остатков регенеранта. Эта операция производится путем рециркуляции водой из бака обессоленной (умягченной) воды собственных нужд. Вода подается на фильтр снизу вверх и возвращается в бак. Операция производится до тех пор когда качество воды в баке собственных нужд будет соответствовать нормированному качеству обессоленной (умягченной) воды, производимой водоподготовительной установкой.

После окончания операции быстрой промывки фильтр может сразу, без опускания слоя смолы, включаться в работу на бак обессоленной (умягченной) воды. При длительном останове, рециркуляция быстрой промывки прекращается и смола опускается на нижнюю дренажно-распределительную систему.

Кроме рециркуляции из бака обессоленной (умягченной) воды собственных нужд при проведении операции быстрой промывки, предусматривается автоматическая рециркуляционная система из бака запаса обессоленной (умягченной) воды, которая будет включаться при работе установки с низкой производительностью, когда скорости потока обрабатываемой воды в фильтре становятся ниже минимально допустимых. Эта же система включается для отрегенированного фильтра, если немедленное включение его в работу не требуется. Переключение на рециркуляцию должно производиться при поджатии смолы к верхней дренажно-распределительной системе. В этом случае фильтр будет находиться в готовности к следующему фильтроциклу, что способствует экономии свежей отмывочной воды и укорочению регенерационного цикла.

Для предотвращения ухудшения гидродинамических характеристик фильтра за счет задержания нижним слоем смолы любых твердых частиц, попадающих на фильтр с осветленной водой, предусматривается емкость для обратной промывки смолы. Периодически производится гидроперегрузка смолы из фильтра в эту емкость, где производится при помощи обратной промывки удаление загрязнений. Частота проведения этой операции определяется содержанием взвешенных частиц в воде, поступающих от осветлительных фильтров.

В конечном счете, описанные свойства противоточных технологий и некоторые другие, здесь не упомянутые, обеспечивают следующие показатели по сравнению с параллельноточной технологией:

- уменьшение в 1,5–2,5 раза количества эксплуатируемых фильтров (скорость фильтрования воды – до 40 – 50 м/ч);
- уменьшение расхода реагентов примерно в два и более раз (удельный расход кислоты 1,3–1,6 моль/моль, щелочи – 1,4 – 1,5 моль/моль, натрия хлорида – 1,2–1,3 моль/моль);
- увеличение почти в два раза рабочей обменной емкости фильтра за счет свойств ионитов и возможности почти полностью заполнять фильтр ионитом;
- уменьшение расхода воды на собственные нужды примерно вдвое и, следовательно, уменьшение в два раза количества сточных вод;
- нормативное качество обработанной воды, получаемое при одноступенчатом фильтровании, не хуже (подчас и лучше), чем при двухступенчатом фильтровании прямоточной технологии.

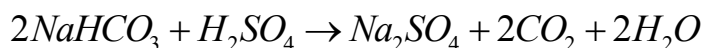
Достоинства всех описанных выше противоточных технологий проявляются в полной мере только при использовании гранулометрически однородных (моносферных) ионитов, изготавливаемых всеми ведущими фирмами («Дау Кемикал», «Пьюролайт», «Ром и Хаас», «Байер» и др.).

3.7 Технологические схемы умягчения воды и области их применения

В энергетике к потребителям химически умягченной воды относятся паровые котлы (рабочее давление 0,9; 1,4; 2,4; 4,0 МПа), испарители, парообразователи, тепловые сети с закрытой или открытой системой теплоснабжения (включая водогрейные котлы), системы горячего водоснабжения.

Выбор конкретной схемы умягчения определяется требованиями, предъявляемыми к качеству обработанной воды, составом исходной воды, типом применяемых фильтров, а также условиями надежности, экономичности и минимального количества сбросов сточных вод в водоисточники.

Na-катионирование (рисунок 3.9 схемы № 1 и № 2,) рекомендуется для высокоминерализованных вод с малой карбонатной щелочностью (до 0,5 мг-экв/кг). В схеме № 2 предусматривается частичное разрушение бикарбонатных солей путем ввода кислоты в трубопровод Na-катионированной воды после первой ступени умягчения, если карбонатная щелочность превышает 0,5 мг-экв/кг:



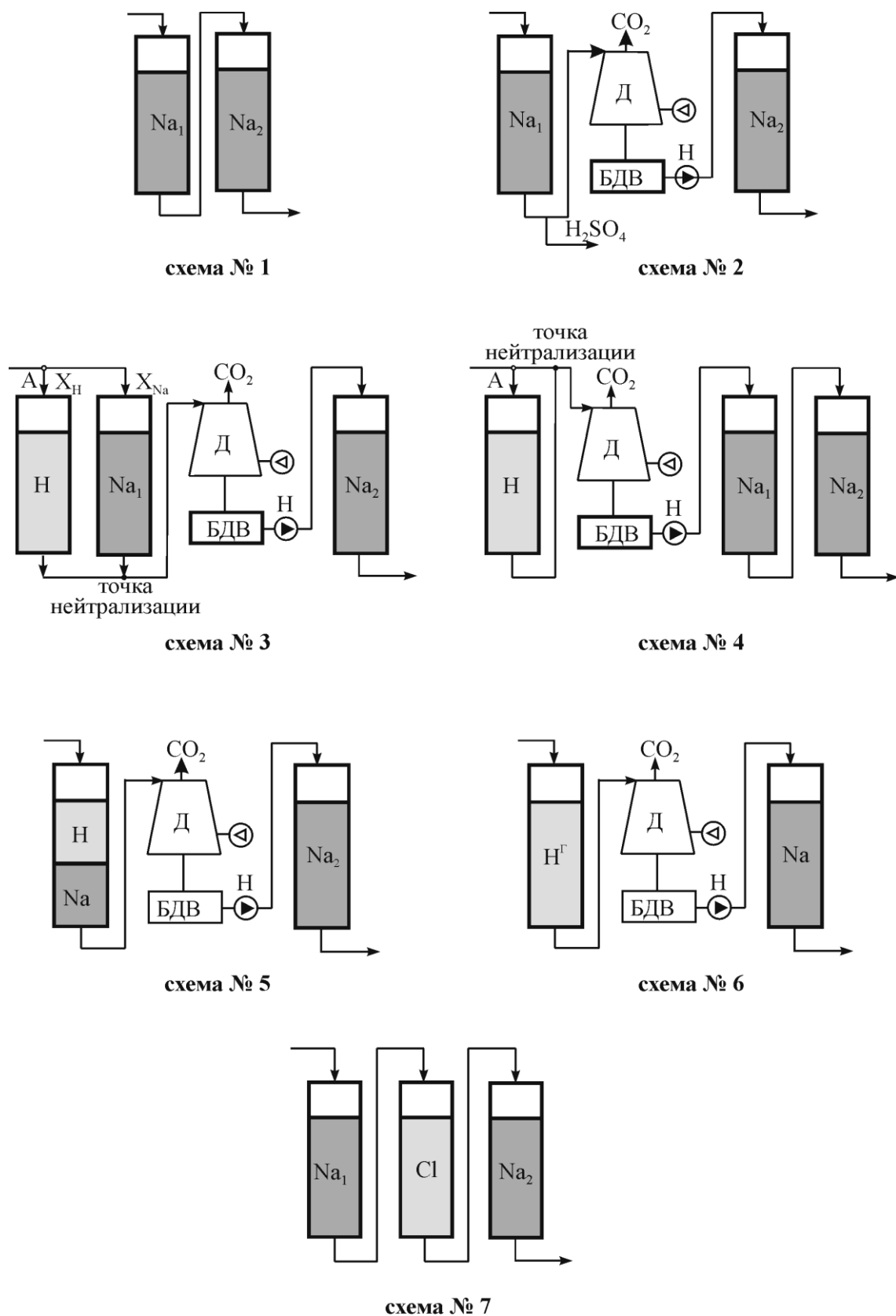


Рисунок 3.9 - Технологические схемы умягчения воды

Свободная углекислота удаляется в декарбонизаторе перед подачей воды на вторую ступень умягчения. В этом случае карбонатная щелочность исходной воды не регламентируется, остаточная жесткость $\mathcal{J}^{ост}$ умягченной воды не превышает 0,5 мг-экв/кг.

Параллельное H-Na-катионирование (рисунок 3.9, схема №3) рекомендуется для природных вод с суммарной концентрацией анионов сильных кислот более 2 мг-экв/кг и $J_k > 0,5 J_o$. Согласно схеме, обрабатываемая вода в точке А разделяется на два параллельных потока и поступает на H- и Na-катионитные фильтры, после чего их фильтраты смешиваются в общем трубопроводе, где щелочность Na-катионированной воды нейтрализует кислотность H-катионированной воды. Заданная остаточная щелочность $Щ^{ост}$ обеспечивается определенным соотношением потоков обрабатываемой воды, направляемой на H- и Na-катионитные фильтры. Доли потоков определяют по формулам:

$$X_H = \frac{C_{HCO_3^-} - Щ^{ост}}{C_{HCO_3^-} + C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-} + C_{NO_3^-}} \quad (3.1)$$

$$X_{Na} = 1 - X_H \quad (3.2)$$

Если кроме снижения щелочности требуется глубокое умягчение воды, то в схему **параллельного H-Na-катионирования** дополнительно включается Na-катионитный фильтр второй ступени. Остаточная жесткость умягченной воды не превышает 10...15 мкг-экв/кг, а остаточная щелочность – 0,3...0,4 мг-экв/кг.

Последовательное H-Na-катионирование (рисунок 3.9, схема №4) рекомендуется для минерализованных вод с солесодержанием свыше 1000 мг/м³ при $J_k < 0,5 J_o$ и при $\sum A_{ск} < 2$ мг-экв/кг. Согласно схеме основной поток по приведенным выражениям (3.1, 3.2) также разбивается на два в точке А. Первый поток пропускается через H-катионитовый фильтр и его кислый фильтрат смешивается в трубопроводе со второй частью потока, происходит частичная нейтрализация сильных кислот бикарбонатными солями, находящимися в исходной воде, с образованием CO_2 . Этот газ удаляется в декарбонизаторе, а вода направляется на доумягчение на второй Na-катионитный фильтр, остаточная жесткость умягченной воды составляет порядка 10 мкг-экв/кг, остаточная щелочность – 0,7 мг-экв/кг.

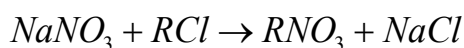
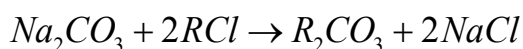
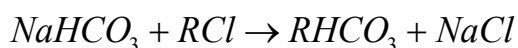
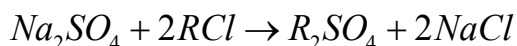
Схема **совместного H-Na-катионирования** (рисунок 3.9, схема №5) не предполагает деления основного потока. Ее особенностью является то, что катионит, загруженный в фильтр, находится в двух исходных формах (H^+ и Na^+). Для этого регенерация катионита производится в два этапа – сначала пропускают определенное количество серной кислоты, а затем раствор поваренной соли. При этом верхние слои катионита содержат в основном обменный катион H^+ , а нижние слои – катион Na^+ . Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ обмениваются на катионы H^+ , которые реагируют с ионами HCO_3^- , переводя их в CO_2 . Щелочность обрабатываемой воды снижается, но ее значение в течение фильтроцикла не постоянно. CO_2 удаляется в декарбонизаторе, а вода доумягчается на Na-катионитном фильтре. Достоинства – экономия площади филь-

тровального отделения ВПУ, отсутствие кислых стоков. Недостатки – сложность регенерации и колебания значения остаточной щелочности во времени.

Разновидностью *H-Na*-катионирования является использование в схеме **Н-фильтра с «голодной» регенерацией** (рисунок 3.9, схема № 6). Данная схема рекомендуется для вод с повышенной карбонатной жесткостью и позволяет получить *H*-катионированную воду, не содержащую сильных минеральных кислот. Образующаяся свободная угольная кислота удаляется в декарбонизаторе, а затем доумягчается на *Na*-катионитном фильтре. Качество фильтрата: $Ж^{ост} \leq 5$ мкг-экв/кг, $Щ^{ост} \approx 0,2 \dots 0,3$ мг-экв/кг. Регенерация катионита в этом случае производится в режиме недостатка кислоты. При этом в *H*-форму переводятся только верхние слои катионита, а нижние остаются в формах Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , т.е. назначение *H*-катионитного фильтра состоит в основном в разрушении бикарбонатных ионов для получения фильтрата с минимальной щелочностью. Достоинством схемы являются отсутствие кислых стоков и минимальный расход серной кислоты на регенерацию.

Технология Na- Cl- ионирования воды. Применение данной технологии при обработке воды позволяет одновременно умягчить воду и снизить щелочность (рисунок 3.9, схема №7).

Рекомендуется для природных вод при следующем соотношении анионов в воде: $HCO_3^- / (SO_4^{2-} + NO_3^-) \geq 1$ и сумме концентраций SO_4^{2-} NO_3^- не более 3 мг-экв/кг. При этом способе вода пропускается через фильтр, загруженный катионитом в *Na*-форме, где происходит ее умягчение, а затем через фильтр, загруженный анионитом в *Cl*-форме. В результате анионы, содержащиеся в воде заменяются на ионы Cl^- по реакциям:



Получаемый фильтрат характеризуется невысокой остаточной щелочностью и содержанием хлористого натрия в количестве, близком к эквивалентному солесодержанию обрабатываемой воды. Для загрузки *Na*-катионитного фильтра используют сильнокислотный катионит, для анионитного фильтра — высокоосновной анионит. Регенерация отработавших ионитов производится последовательным пропуском 6÷8 % раствора поваренной соли сначала через анионитный фильтр, а затем катионитный.

Достоинствами данной технологии являются экономное расходование реагента на регенерацию, улучшение количественных и качественных характеристик сточных вод, в схеме отсутствует декарбонизатор.

Недостатками технологии являются: использование дорогостоящих высокоосновных анионитов, повышенные требования к качеству поваренной соли и воды на собственные нужды, возрастание значения щелочности в течение фильтроцикла.

В настоящее время ведутся работы по совершенствованию данной технологии и схем *Na-Cl*-катионирования.

3.8 Технологические схемы химического обессоливания воды

В отличие от умягчения воды, где требовалось удалить из нее в основном катионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , обессоливание воды предполагает удаление всех катионов и анионов растворенных в воде примесей.

Метод химического обессоливания основан на последовательном осуществлении процессов *H*- и *OH*- ионирования. В процессе *H*-катионирования, содержащиеся в воде катионы, заменяются на ионы H^+ . В процессе *OH*-анионирования, содержащиеся в воде анионы, заменяются на анионы OH^- . Взаимодействуя друг с другом, ионы H^+ и OH^- образуют молекулы воды H_2O . На рисунке 3.10 изображена одна ступень химического обессоливания воды.

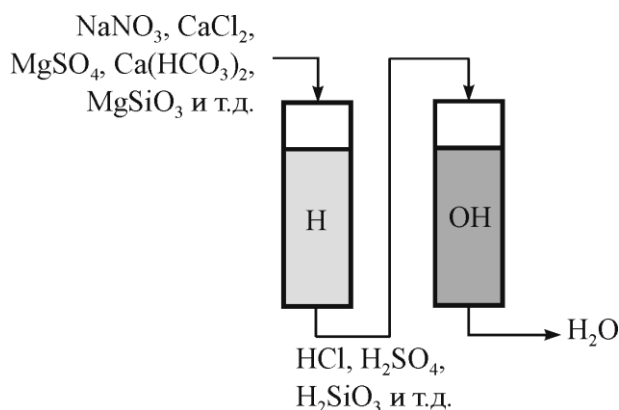


Рисунок 3.10 - Ступень химического обессоливания воды

Химическое обессоливание является экономически целесообразным для природных вод, в которых сумма анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) не превышает 5 мг-экв/кг.

Химически обессоленная вода используется на ТЭС для восполнения внутренних потерь в пароводяном тракте энергоблока и внешних - у потребителей тепловой энергии.

По степени удаления ионов различают частичное (упрощенная схема), глубо-

бокое (двухступенчатая схема) и полное (трехступенчатая схема) химическое обессоливание воды.

Выбор конкретной схемы обессоливания определяется качеством исходной воды, типом котлоагрегата, требованиями, предъявляемыми к обработанной воде (согласно Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей).

На ТЭС с барабанными котлами (рабочее давление 11 и 15 МПа) в зависимости от показателей качества исходной воды применяют схемы упрощенного или двухступенчатого обессоливания (рисунок 3.11, схемы №1 и №2).

Схему упрощенного обессоливания применяют при сумме анионов сильных кислот в исходной воде менее 2 мг-экв/кг. В данной схеме катионитные фильтры H_1 и H_2 служат для глубокого умягчения воды. В декарбонизаторе происходит удаление свободной угольной кислоты CO_2 . Анионитный фильтр A_2 , загруженный высокоосновным анионитом, служит для удаления анионов как сильных, так и слабых кислот. Ка-

чество обессоленной воды: солесодержание порядка $1 \div 3$ мг/кг, кремнесодержание не более $0,1 \div 0,3$ мг/кг.

Если сумма анионов сильных кислот в исходной воде $\sum A_{ck} \geq 2$ мг-экв/кг рекомендуется применение двухступенчатой схемы химического обессоливания. В данной схеме кроме двух ступеней умягчения воды (фильтры H_1 и H_2) установлены две ступени анионирования. Первую ступень (фильтр A_1) загружают низкоосновным анионитом для удаления анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-). Вторую ступень (фильтр A_2) загружают высокоосновным анионитом для удаления проскоков анионов сильных кислот, а главное, для удаления анионов слабых кислот (HCO_3^- , $HSiO_3^-$, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и т.д.). Качество обессоленной воды при данной схеме: солесодержание не более 0,2 мг/кг, кремнесодержание не более 0,04 мг/кг.

Учитывая специфику проточных котлов, в частности, отсутствие понятия "котловая вода", а следовательно и возможности внутрикотловой коррекции теплоносителя, требования к питательной воде таких котлов исключительно высоки. В данном случае для подготовки добавочной воды, вне зависимости от показателей качества исходной воды, применяют схему трехступенчатого обессоливания (рисунок 3.11, схема №3). В данной схеме первые две ступени аналогичны описанным выше. Третья ступень может быть представлена либо в виде двух H_3 и A_3 фильтров, либо фильтром смешанного действия (ФСД). В ФСД осуществляется процесс совместного H - OH -ионирования воды путем ее фильтрования через слой перемешанных зерен сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита, за счет чего обеспечивается глубокое удаление всех ионов. Конструкция ФСД рассмотрена в разделе 3.10. Качество обессоленной по такой схеме воды оценивается остаточной концентрацией натрия не более 5 мкг/кг и остаточной концентрацией кремниевой кислоты не более 10 мкг/кг.

Для АЭС с реакторами ВВЭР для обессоливания подпиточной воды используют, как правило, схему двухступенчатого обессоливания (рисунок 3.11, схема №2)

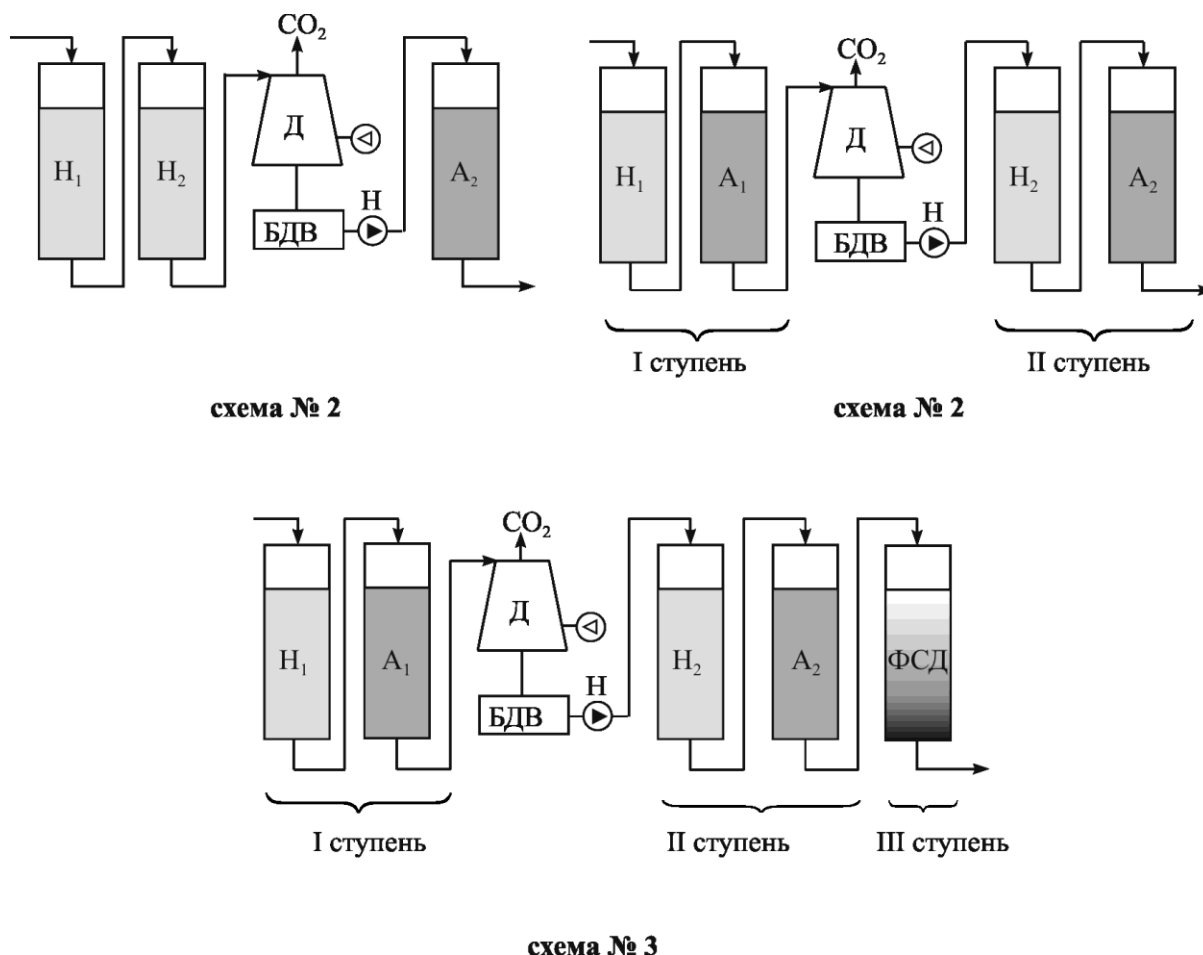


Рисунок 3.11 - Технологические схемы химического обессоливания

3.9 Основное оборудование схем химического умягчения и обессоливания воды

В схемах ВПУ преимущественно используют фильтры насыпного типа, которые классифицируют по:

- технологическому назначению (катионитные, анионитные, ФСД);
- способу выполнения технологических операций (прямоточные, противоточные, ступенчато-противоточные, двухпоточно-противоточные, ФСД с внутренней и внешней регенерацией).

Кроме того фильтры подразделяют на фильтры I и II ступени. Эти фильтры различаются сортами засыпаемого в них ионита и конструктивными особенностями.

На рисунке 3.12 представлен общий вид вертикального прямоточного ионитного фильтра. Он представляет собой цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего распределительного устройства, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

В нижнее днище вварено металлическое “ложное” дно с отверстиями для дренажных колпачков нижнего распределительного устройства, служащего для удержания ионита и отвода фильтрата. Верхнее распределительное устройство предназначено для подвода исходной воды, регенерационного раствора и отвода взрыхляющей воды.

Трубопроводы и запорная арматура, расположенные по фронту фильтров, позволяют осуществлять подвод к фильтру и отвод от него всех потоков воды и регенерационного раствора в процессе эксплуатации. Пробоотборное устройство размещено по фронту фильтра и состоит из трубок, соединенных с трубопроводами подаваемой на обработку и обработанной воды, вентилей и манометров, показывающих давление до и после фильтров.

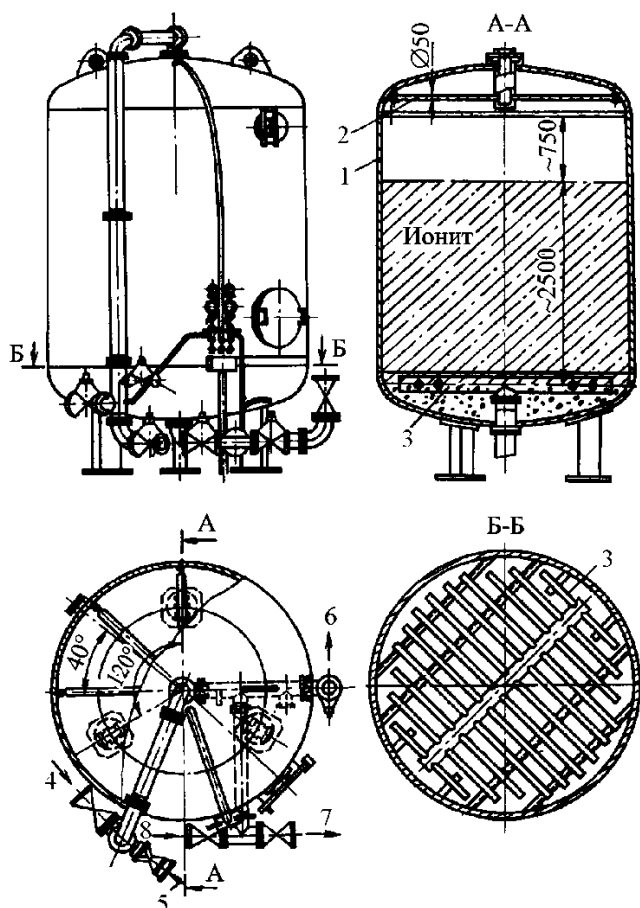


Рисунок 3.12 - Вертикальный прямоточный ионитный фильтр: 1 – корпус; 2 – верхняя распределительная система; 3 – нижняя распределительная система; 4 – подвод обрабатываемой воды; 5 – подвод регенерационного раствора; 6 – выход фильтрата; 7 – спуск промывочной воды; 8 – подвод воды для взрыхления.

Противоточный ионитный фильтр (рисунке 3.13) конструктивно отличается от прямоточного наличием средней дренажной системы, предназначенной для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды при регенерации ионита, а также для подвода воды на взрыхление блокирующего слоя ионита. В таком фильтре, благодаря среднему распредустройству, осуществляют противоточный способ регенерации ионита, обеспечивающий низкие удельные расходы реагента, воды на собственные нужды и высокое качество фильтрата. Среднее распределительное устройство расположено под слоем ионита $0,2 \div 0,5$ м.

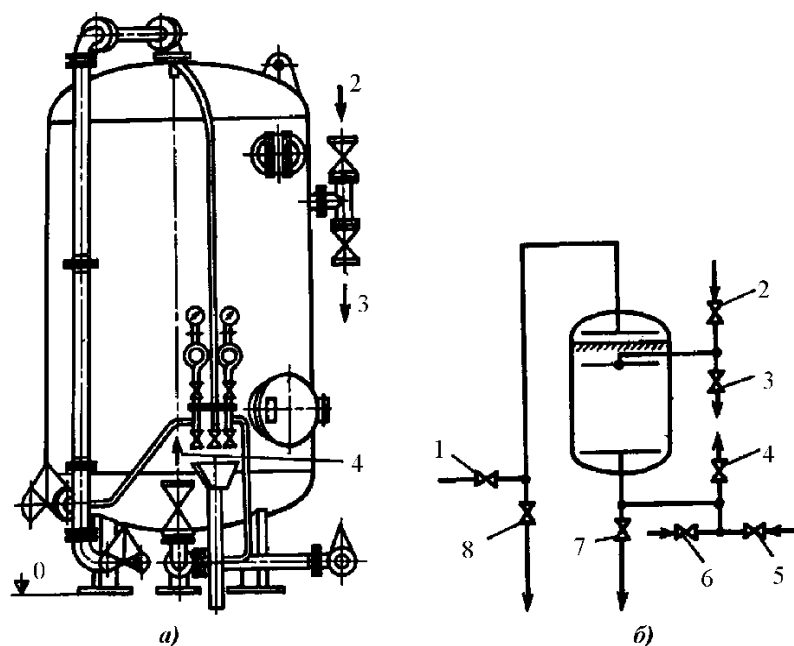


Рисунок 3.13 - Общий вид (а) и принципиальная схема работы (б) противоточного ионитного фильтра: 1 - подвод обрабатываемой воды; 2 - подвод воды для взрыхления верхнего слоя; 3 - отвод регенерационного раствора; 4 - выход фильтрата; 5 - подвод отмывочной воды; 6 - подвод регенерационного раствора; 7 - спуск в дренаж; 8 - спуск воды при взрыхлении слоя.

Особого внимания заслуживают двухпоточно-противоточные фильтры (рисунок 3.14). Конструкция таких фильтров позволяет использовать их как в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, так и в режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации. При любом режиме работы в нижнем слое ионита осуществляется принцип противоточного ионирования и обеспечивается высокое качество фильтрата при сокращенных расходах реагента на регенерацию ионита. При однопоточном фильтровании вода проходит через ионообменный материал сверху вниз, а регенерационный раствор двумя потоками: 40 % раствора реагента проходит через верхний слой ионита; 60 % – через нижний. При двухпоточном фильтровании вода проходит двумя потоками: 40 % – сверху вниз и 60 % – снизу вверх, а регенерационный раствор проходит через ионит сверху вниз. При работе в режиме двухпоточного фильтрования взрыхлению подвергается весь слой ионита, при однопоточном – только верхний слой, а взрыхление всего слоя производится периодически (через 10÷20 фильтроциклов). Отмывка ионообменного материала от регенерационного раствора и продуктов регенерации производится обессоленной водой, направление потоков при отмывке такое же, как при пропуске регенерационного раствора. Перед включением фильтра в работу в течение 3÷5 мин. первый фильтрат спускают в дренаж.

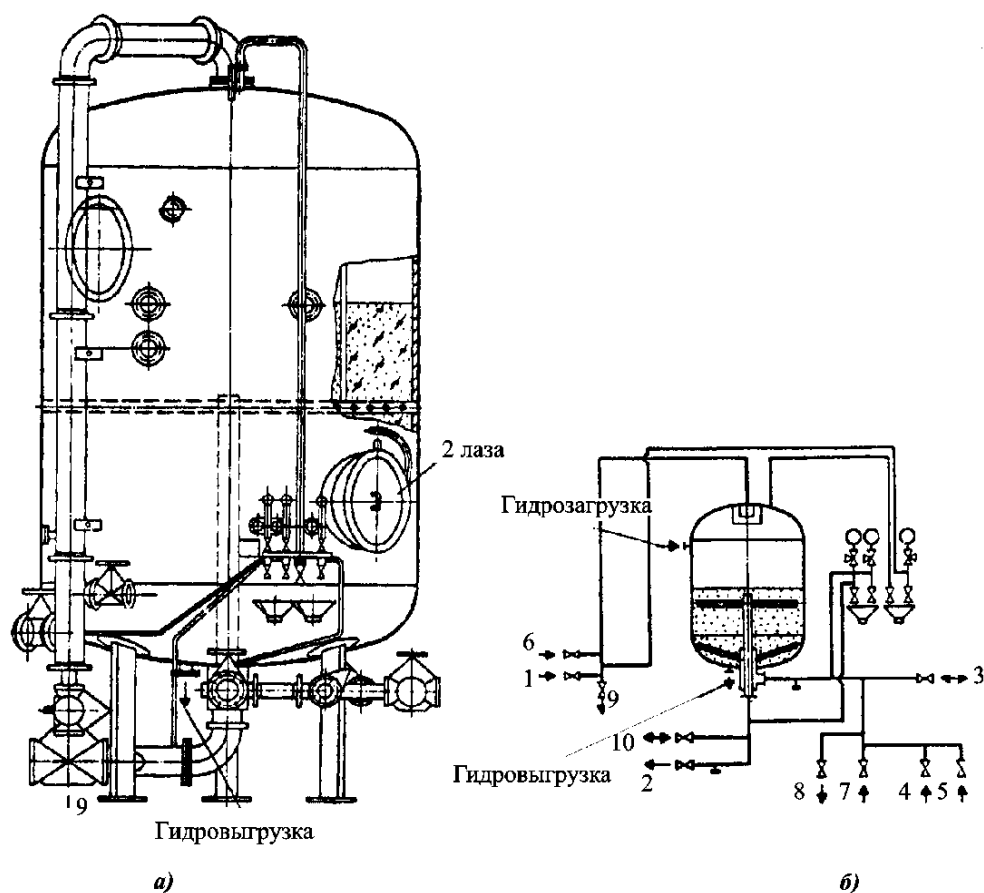


Рисунок 3.14 - Общий вид (а) и принципиальная схема работы (б) двухпоточно-противоточного ионитного фильтра: 1 - подвод исходной воды; 2 - отвод обработанной воды или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 3 - подвод исходной воды или отвод обработанной воды; 4 - подвод регенерационного раствора; 5 - подвод воды для взрыхления; 6 - подвод регенерационного раствора и отмывочной воды; 7 - подвод отмывочной воды; 8 - отвод отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды; 9 - дренаж; 10 - подвод взрыхляющей воды, дренаж

Двухпоточно-противоточные фильтры представляют собой вертикальные однокамерные цилиндрические аппараты, состоящие из корпуса, верхнего, нижнего и среднего распределительных устройств, трубопроводов и запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Фильтры в катионитном и анионитном исполнении отличаются по конструкции высотой.

Верхнее распределительное устройство предназначено для подвода и распределения обрабатываемой воды, отвода промывочной воды при взрыхлении ионита, а также подвода регенерационного раствора и отмывочной воды для регенерации верхнего слоя ионита при проведении двухпоточной регенерации.

Нижнее распределительное устройство предназначено для равномерного сбора обработанной воды при проведении однопоточного фильтрования, подвода воды для взрыхления всего слоя ионита, подвода исходной воды при режиме двухпоточного фильтро-

вания и регенерационного раствора и отмывочной воды для регенерации нижнего слоя при режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации.

Среднее распредустройство предназначено для отвода обработанной воды при режиме двухпоточного фильтрования, отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды при режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, а также для подвода воды на взрыхление верхнего слоя ионита.

Трубопроводы и запорная арматура по фронту фильтра позволяют переключать все потоки воды и регенерационного раствора в процессе эксплуатации.

Фильтры смешанного действия (ФСД) предназначены для глубокого обессоливания и обескремнивания добавочной воды в схемах ВПУ или турбинного конденсата в блочных обессоливающих установках (БОУ). Поток воды проходит через слой перемешанных зерен сильнокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в ОН-форме. Перед проведением регенерации смешанный слой необходимо предварительно разделить на слой катионита и слой анионита. Способ регенерации определяет конструкцию ФСД.

Первый способ предполагает вынос смешанного слоя ионита восходящим потоком воды в специальный аппарат, в котором производится разделение смеси на катионит и анионит, а затем в фильтры-регенераторы, где непосредственно и производится регенерация. Отрегенерированный и отмытый ионит перемешивают и подают обратно в ФСД. ФСД с выносной регенерацией может обессоливать воду при скорости потока до 100 м/ч, но сама установка достаточно громоздка и процесс регенерации сложен. ФСД с выносной регенерацией нашли применение в схеме БОУ, где обработке подлежат большие объемы турбинного конденсата.

В схемах ВПУ предпочтение отдали ФСД с внутренней регенерацией (рис. 3.15). Фильтры данной конструкции оборудованы средней дренажной системой, которая ограничивает скорость потока обрабатываемой воды до 50 м/ч. Разделение смеси ионитов производится непосредственно в самом фильтре восходящим потоком взрыхляющей воды. По окончании разделения анионит располагается в верхнем слое, а катионит – в нижнем.

Общая высота слоя ионита 1 м, соотношение высоты слоев катионита и анионита 1:2. Это объясняется необходимостью одновременного истощения обоих слоев, а обменная емкость анионита меньше, чем катионита. Положение средней дренажной системы выбирается таким, чтобы в разделенном ионитном материале, она располагалась на границе между слоями анионита и катионита. Регенерация производится подачей раствора щелочи через верхнее распредустройство, кислоты – через нижнее с одновременным отводом отработанных регенерационных растворов через среднюю дренажную систему.

A-A

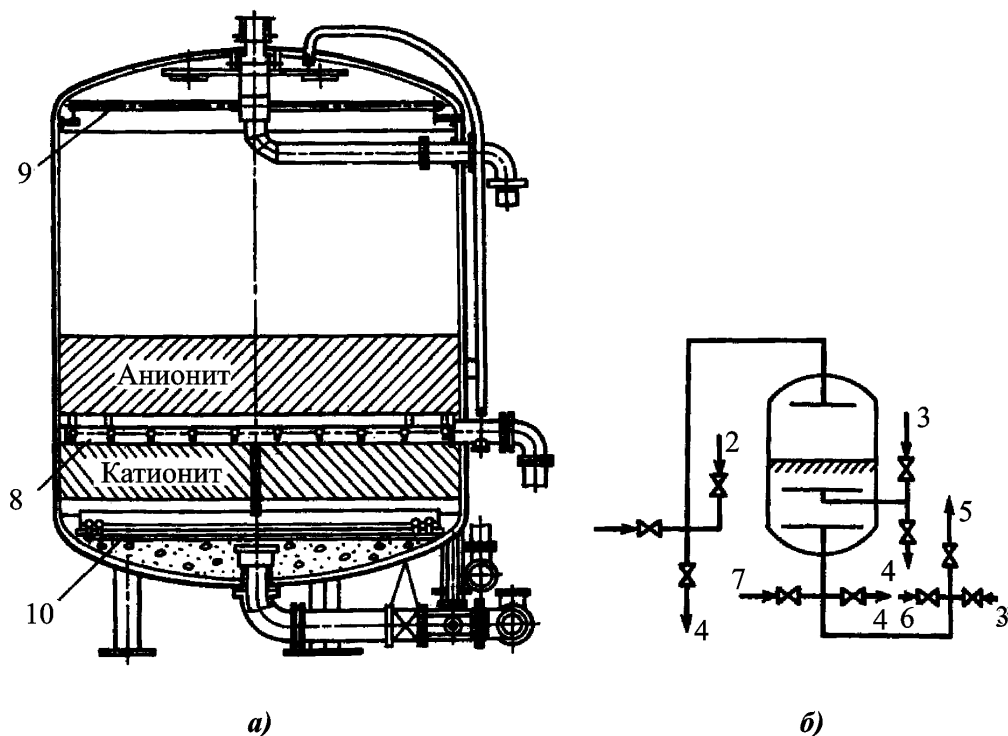


Рисунок 3.15 – Общий вид *а)* и принципиальная схема работы *б)* фильтра смешанного действия с внутренней регенерацией: 1 – подвод обрабатываемой воды; 2 – подвод регенерационного раствора щелочи; 3 – подвод обессоленной воды; 4 – спуск в дренаж; 5 – выход фильтрата; 6 – подвод регенерационного раствора кислоты; 7 – подвод сжатого воздуха; 8 – средняя дренажная система; 9 – верхняя дренажная система; 10 – нижняя дренажная система

Предварительная отмывка ионитов производится конденсатом или обессоленной водой в направлении пропуска регенерационных растворов одновременно или поочередно по слоям. Затем ионит перемешивают сжатым воздухом и окончательно отмывают потоком сверху вниз.

На практике трудно произвести полное разделение слоев, поэтому регенерация в таком фильтре проходит несколько хуже, времени затрачивается больше. Однако в целом такая конструкция ФСД проще и гораздо компактней.

Каждый ФСД заменяет два последовательно включенных Н- и ОН-ионитных фильтра, что позволяет вдвое снизить затраты на металл, помещение и эксплуатацию фильтра. Корпус и трубопроводы фильтров изготавливаются из углеродистой стали, их внутренние поверхности, соприкасающиеся с агрессивными средами, подлежат защите коррозионно-стойким покрытиями.

3.10 Компоновка оборудования ВПУ

При проектировании комплекса ВПУ предусматривается максимальная его блокировка со складскими помещениями и очистными сооружениями, а также возможность дальнейшего расширения с учетом подвода реагентов без промежуточной перегрузки.

На крупных ТЭС водоподготовительные установки обычно выносятся в отдельное здание либо размещаются в здании объединенного вспомогательного корпуса. Отдельное здание ВПУ удобнее располагать со стороны постоянной торцевой стены главного здания ТЭС. Торцовая нерасширяемая часть здания водоподготовки выполняется обычно в виде трех- или четырехэтажной башни, предназначенной для установки промывочных баков, химической лаборатории, служебных и бытовых помещений.

Для регенерации ионитных фильтров ВПУ располагает реагентным хозяйством, которое включает склады для хранения химических реагентов, оборудование для приготовления и подачи регенерационных растворов.

Для хранения кислот и щелочей устанавливается не менее, чем по две емкости для каждого реагента с учетом месячного запаса. Из складских баков реагенты поступают в баки-мерники, оттуда насосами-дозаторами или эжекторами подаются на регенерацию фильтров. Сточные воды ВПУ поступают либо в баки-нейтрализаторы, либо в схемы их утилизации.

Компоновка оборудования должна учитывать возможность дальнейшего расширения установки. При компоновке основного оборудования ВПУ должны быть обеспечены: удобное расположение аппарата, облегчающее работу обслуживающего персонала, полное использование помещения, вентиляция, возможность хорошего естественного освещения.

Осветлители, декарбонизаторы, громоздкие баки, располагаются, как правило, на открытом воздухе с применением в необходимых случаях обогрева и теплоизоляции.

По способу подключения ионитных фильтров в схемах обессоливания различают коллекторный (параллельный) и блочный (цепочки) принципы их соединения (рисунок 3.16, 3.17).

При коллекторном способе включения ионитных фильтров исходная вода из общего коллектора параллельными потоками подается к каждому фильтру данной ступени. Фильтрат после фильтров также собирается в общий коллектор и поступает на группу фильтров следующей ступени. Таким образом, ионитные фильтры в схеме соединены параллельно, а ступени обессоливания – последовательно. В коллекторных схемах отдельный фильтр автономен – его состояние (работа-резерв-регенерация) не определяют состояния группы однородных фильтров.

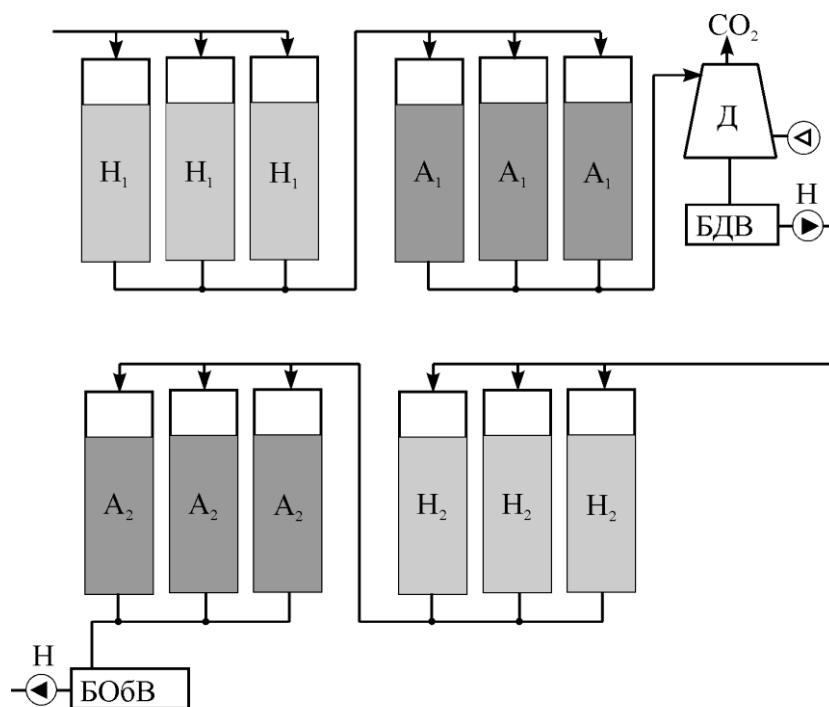


схема № 1

Рисунок 3.16 – Коллекторный способ подключения ионитных фильтров в схемах обессоливания

Группа фильтров ступени обрабатывает воду непрерывно, а отдельный фильтр – периодически. Число работающих фильтров в ступени можно изменять в зависимости от требуемой производительности. Частота регенераций отдельных фильтров в разных ступенях непосредственно не связана и определяется ионным составом обрабатываемой воды. Схема универсальна, хорошо адаптируется к изменениям состава воды и производительности, надежность ее достаточно высокая, экономична по количеству оборудования и расходу ионита, при автоматизации имеет более простые алгоритмы управления, но расход химических реагентов на регенерацию значительно выше, чем в блочной схеме и при автоматизации ВПУ датчики истощения ионообменного материала должны быть за каждым фильтром.

При блочном способе включения в состав каждого блока (цепочки) входит по одному фильтру соответствующей ступени ионирования, что обеспечивает полный цикл обработки воды по выбранной схеме (рисунок 3.17.).

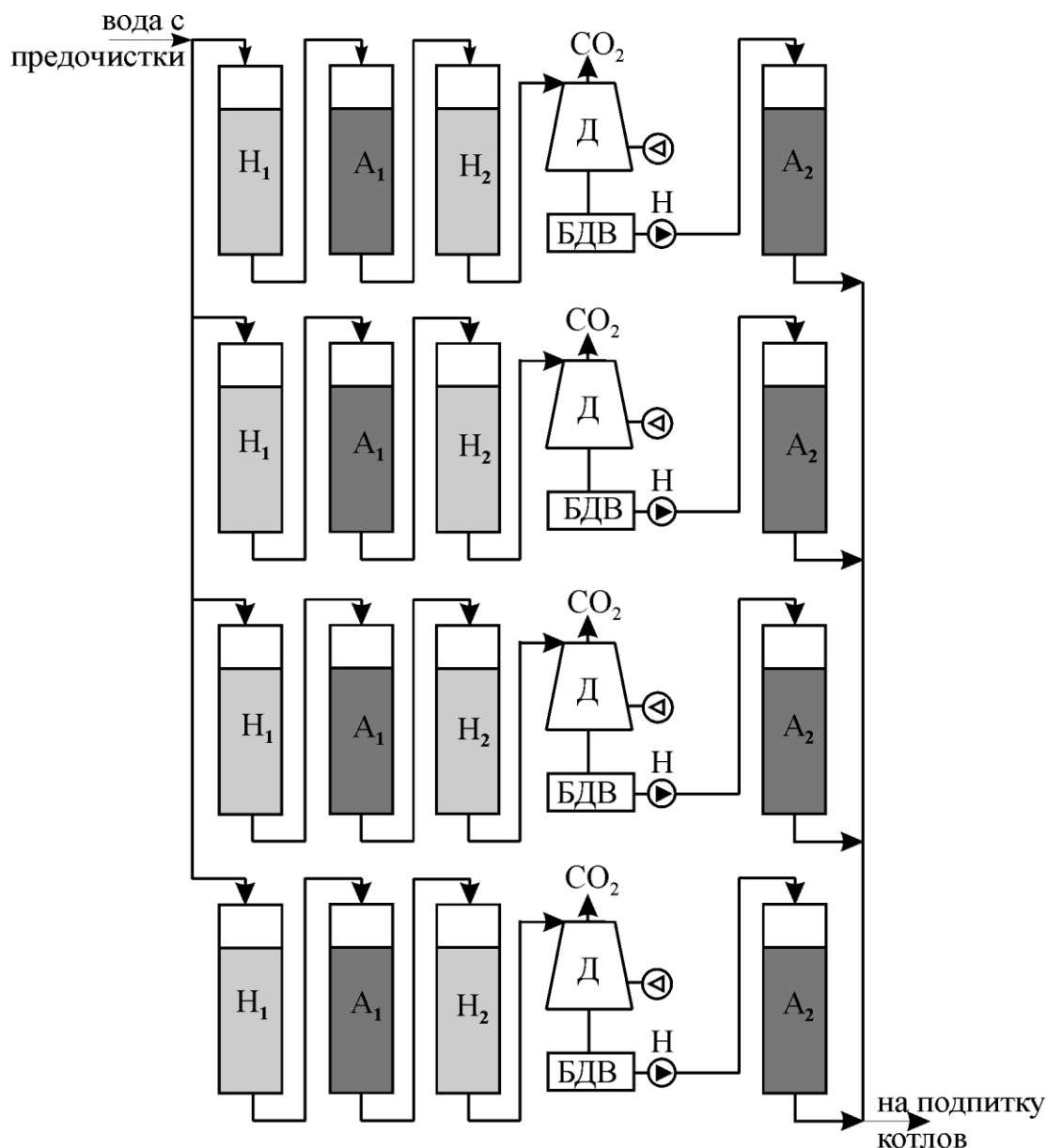


схема № 2

Рисунок 3.17 – Блочный способ подключения ионитных фильтров в схемах обессоливания.

В данном случае каждый отдельный фильтр не имеет никакой самостоятельности и блок работает периодически, имея три основных состояния: работа – резерв – регенерация (все фильтры одновременно). ФСД в цепочку не включают.

При расчете ВПУ количество цепочек выбирается исходя из условия: одна цепочка на регенерации, одна – в резерве, остальные в работе, что приводит к значительному перерасходу ионитов, фильтров и другого оборудования.

Схема не может адаптироваться к значительному изменению показателей качества воды. Надежность цепочки определяется наименее надежным узлом, общее число оборудования значительно большее, чем в коллекторной схеме ВПУ. При разработке систем автоматизации имеет сложный алгоритм управления.

К достоинствам блочных схем можно отнести упрощение контроля за качеством воды, снижение расхода реагентов на регенерацию и воды на собственные нужды, за счет проведения совместных регенераций одноименных фильтров первой и второй ступени. При автоматизации датчики истощения ионита устанавливают только за анионитным фильтром первой ступени и по его сигналу отключают на регенерацию всю цепочку. Обе схемы имеют области оптимального применения и вопрос о выборе способа подключения фильтров в каждом конкретном случае решается отдельно. Однако при производительности ВПУ свыше 400 м³/ч предпочтение отдают блочной схеме.

3.11 Краткая характеристика сточных вод ВПУ электростанций

ТЭС и АЭС по объему сбросов вредных примесей не относятся к числу предприятий, наиболее загрязняющих водоемы, однако при отсутствии надлежащих мер по охране водоемов эти сбросы могут привести к неблагоприятным последствиям.

Состав стоков определяется прежде всего качеством исходной воды, методами и схемами ее обработки, видом и маркой ионитов, расходом реагентов и т.д.

На ТЭС и АЭС в настоящее время для подготовки добавочной воды котлов используют преимущественно метод химического обессоливания с предварительной обработкой воды в осветлителе, включающей коагуляцию или известкование с коагуляцией. Для подпитки теплосети и на промышленных котельных чаще всего используют умягчение воды после предочистки на Na-катионитных фильтрах.

Ниже приведен состав сточных вод на различных стадиях обработки.

- Предочистка:
 - осветлитель — продувочная вода содержит шлам, в состав которого, в зависимости от типа предочистки, входят соединения $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , $CaSO_4$, MgO , органические вещества;
 - осветлительные (механические) фильтры — промывочная вода может содержать те же вещества, что и продувочная вода осветлителей.
- Регенерационные воды ионитных фильтров содержат следующие вещества:
 - H-катионитные фильтры 1-й и II-й ступеней — $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , взвешенные вещества;
 - анионитные фильтры 1-й ступени — $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaOH$;
 - анионитные фильтры II ступени — Na_2SiO_3 , $NaHCO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaOH$;
 - Na-катионитные фильтры — $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, взвешенные вещества.

В сбросных водах конденсатоочисток могут присутствовать оксиды металлов, соли натрия, кальция, магния, нефтепродукты.

При выборе способа обработки засоленных, кислых или щелочных вод после регенерации ионитных фильтров следует учитывать резкие колебания концентраций

растворенных веществ в этих водах: максимальные концентрации в первых 10÷20% общего объема сбрасываемой воды (собственно отработанные растворы) и минимальные концентрации в последних 60÷80% (отмывочные воды).

Отработанные щелочные растворы и отмывочные воды после регенерации анионитных фильтров (кроме первой порции раствора после фильтров 1-й ступени) должны быть повторно использованы внутри ВПУ. Первая же порция направляется на нейтрализацию кислых сбросных вод ВПУ.

В настоящее время ни один проект вновь строящейся ТЭС и АЭС или котельной не будет принят к реализации, если в нем не предусмотрены мероприятия по снижению объема сточных вод и схемы по их обезвреживанию.

Выбор метода и схемы обработки сточных вод ТЭС и АЭС производится в зависимости от конкретных условий проектируемой электростанции: мощности устанавливаемого основного оборудования, режима работы, вида топлива, способа золошлакоудаления, системы охлаждения, схемы водоподготовки, местных климатических, гидрогеологических и прочих факторов. Сооружения по обработке и очистке производственных сточных вод ТЭС и АЭС надлежит компоновать в одном блоке и кооперировать их со схемой ВПУ. При этом необходимо рассматривать:

- возможность уменьшения количества сточных вод путем применения в технологическом процессе водоприготовления совершенного оборудования и рациональных схемных решений;
- применение частично или полностью оборотных систем водопользования, повторного использования вод, отработанных в одном технологическом процессе, на других установках;
- исключение сброса в водоемы незагрязненных сточных вод с использованием их на восполнение потерь в оборотных системах водоснабжения;
- возможность предельного сокращения или полного исключения сброса сточных вод в водоемы, с использованием на собственные нужды ТЭС и АЭС отработанных сточных вод.

ГЛАВА IV. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

На смену традиционным методам очистки и обессоливания воды, основой которых является реагентная обработка, ионный обмен и термодистилляция, пришли современные экономичные процессы разделения растворов на мембранах. Основные преимущества мембранных методов: непрерывность работы; экологичность; отсутствие реагентного хозяйства; полная автоматизация процесса. Мембранные технологии находят все более широкое применение при очистке воды для теплоэнергетических нужд. По движущей силе процесса разделения примесей и воды мембранные процессы разделяют на баромембранные (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация) и электромембранные (электродиализ, электродеионизация).

Термин “мембрана” в переводе с латинского означает “кожица, перепонка, оболочка”. Идея мембраны и мембранного разделения заимствована у природы.

Первый мембранный процесс разделения водно-спиртовых смесей был реализован аббатом Нолле в 1798 году.

Область применения мембранных технологий в энергетике постоянно расширяется. Это объясняется их технологическими преимуществами, экономическими причинами и, в немалой степени, соображениями экологической безопасности.

4.1 Баромембранные процессы

Движущей силой баромембранных процессов является давление, приложенное к обрабатываемой воде. При этом мембраны пропускают молекулы воды, задерживая примеси. Такие мембраны называют полупроницаемыми. Как было сказано выше, группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, нанофильтрацию, ультрафильтрацию и микрофильтрацию. Мембраны в данных процессах отличаются размером пор, а, следовательно, и характером задерживаемых примесей. В таблице 4.1 приведена классификация баромембранных методов очистки воды.

Таблица 4.1 Классификация баромембранных методов очистки воды

Метод очистки воды	Рабочее давление, МПа	Размер пор, рейтинг фильтрации, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений
Микрофильтрация	0,01-0,2	0,1-1	Бактерии, коллоиды, взвеси	>500 000
Ультрафильтрация	0,2-1,0	0,002-0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, молекулы больших соединений	10 000-500 000
Нанофильтрация	0,5-8,0	0,002-0,001	Многочargedные ионы, молекулы, вирусы	300-10 000
Обратный осмос, осмос	0,5-8,0	<0,0001	Ионы	<300

Метод обратного осмоса. Обратный осмос позволяет очищать воду от органических и неорганических загрязнений и комплексно решать проблемы водоснабжения, водоочистки и утилизации ценных отходов.

Нанотифльтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих окончательной очистке воды ионным обменом, обратным осмосом или электродиализом, и считается весьма перспективным процессом для снижения цветности, окисляемости и жесткости воды.

Ультрафильтрация и микрофильтрация позволяют очистить водные растворы от высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц, бактерий и вирусов, для которых их мембрана непроницаема.

4.1.1 Обратный осмос

Явление осмоса лежит в основе обмена веществ всех живых организмов. Благодаря ему в каждую живую клетку поступают питательные вещества и, наоборот, выводятся шлаки.

Метод обратного осмоса возник в 1953 году в США, когда были открыты полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран.

Процесс самопроизвольного перехода молекул воды через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, называется осмосом (от греч. *osmos* – толчок давление).

Если ячейку (рисунок 4.1) разделить мембраной и залить левую часть чистой водой, а правую раствором, то будет наблюдаться самопроизвольный переход молекул воды из левой камеры в правую (осмос).

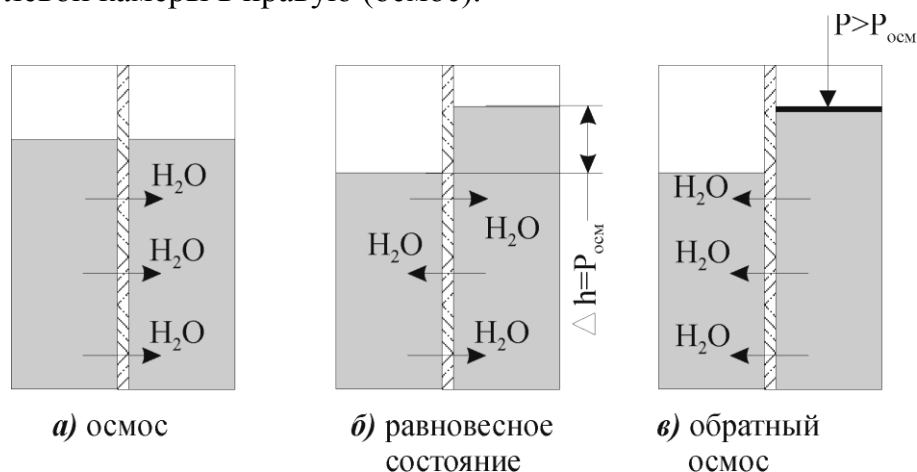


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема осмотического процесса обработки воды

Объем раствора при этом будет постепенно увеличиваться, а сам раствор разбавляется. Движущей силой процесса осмоса при этом является разность концентраций примесей воды в левой и правой частях ячейки. Со временем уровень воды в левой части ячейки понизится, а в правой повысится. Вследствие возникновения гидравли-

ческого напора за счет разности уровней воды Δh возникает равновесное состояние при котором молекулы воды будут переходить через мембрану в обе стороны, т. е. количество молекул воды будет равным. Гидростатическое давление, соответствующее такому состоянию называется осмотическим давлением.

Если со стороны раствора приложить давление P , превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды через мембрану из раствора будет большей, чем воды в раствор. Таким образом, принцип действия метода обратного осмоса для очистки воды заключается в том, что под давлением, превышающим осмотическое, происходит направленное движение молекул воды через полупроницаемые мембраны со стороны более концентрированного раствора (исходной воды) в сторону разбавленного раствора.

Осмотическое давление растворов, близких по составам к природным водам, даже при небольшой степени минерализации достаточно велико. Обычно рабочее давление аппаратов обратного осмоса поддерживается в интервале ($5 \div 8$ МПа), что существенно удорожает установки обратного осмоса.

В настоящее время разработаны и успешно эксплуатируются низконапорные обратноосмотические установки для обессоливания солоноватых вод с рабочим давлением $0,5 \div 1,5$ МПа, что позволило существенно их упростить и удешевить.

Эффективность процесса обратного осмоса в значительной мере определяется свойствами мембраны, которые должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой разделяющей способностью (селективностью), высокой удельной проницаемостью, устойчивостью к действию рабочей среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, иметь низкую стоимость. Селективность и удельная проницаемость мембраны зависят от их состава и структуры, концентрации примесей в исходной воде, температуры, давления, гидродинамической нагрузки.

В зависимости от разделяющих сред, предъявляемых требований к качеству разделения, технологических условий эксплуатации используются различные по форме, структуре, материалам и технике изготовления мембраны:

- **по форме** (плоские, трубчатые с наружным диаметром от 0,5 до 25 мм и полые волокна с наружным диаметром $0,08 \div 0,2$ мм и внутренним диаметром $0,04 \div 0,1$ мм);
- **по структуре** (непористые – диффузионные; пористые-изотропные, анизотропные, изопористые; уплотняющиеся; жесткоструктурные; комбинированные);
- **по техники изготовления** (сухое или мокрое формование, термическая желатинизация и т. д.);
- **по материалам** (стекло, керамика, металлическая фольга, полимеры, ацетаты целлюлозы, полиамиды, поливинилы и т. д.).

В теплоэнергетике для обессоливания воды наибольшее распространение получили мембраны из ацетатцеллюлозы, полиамидов и композитные, представляющие

собой один или несколько ультратонких слоев полиамидов на полисульфоновой или другой основе.

Все эти мембраны имеют анизотропную структуру, т. е. пронизаны порами с размерами, изменяющимися по толщине мембраны.

4.1.2 Наночистота

Перспективен и активно развивается относительно новый мембранный процесс – наночистота.

Наночистотные мембраны имеют такой размер пор, который позволяет задерживать многовалентные ионы и органические вещества. Это делает наночистоту перспективным методом для снижения цветности, окисляемости, жесткости. Метод наночистоты может быть использован как самостоятельный метод подготовки воды для подпитки теплосетей.

Преимущества наночистоты при очистке вод заключаются в том, что наночистотные аппараты мало подвержены загрязнению осадками малорастворимых солей, не требуют частых химических промывок. Это выгодно отличает наночистотную технологию от обратного осмоса и делает ее более перспективной в водоподготовке для умягчения природных вод.

4.1.3 Ультрачистота и микрочистота

Среди мембранных методов в настоящее время наиболее стремительно развивается и внедряется ультрачистота – 74% всех мембранных методов. Ультрачистотная технология широко используется в мировой практике для очистки воды из различных поверхностных водоисточников (реки, водохранилища, озера). Ультрачистотная технология используется в городском водоснабжении. Технология постоянно совершенствуется и становится все более конкурентноспособной по сравнению с традиционными методами очистки воды.

Как все баромембранные технологии, процесс ультрачистоты состоит в пропускании исходной воды через мембрану под давлением. Однако давление необходимое для ультрачистоты значительно ниже давления необходимого для наночистоты и обратного осмоса. Ультрачистотная мембрана задерживает коллоидные частицы, бактерии, вирусы и высокомолекулярные органические соединения, но, в отличие от наночистоты и обратного осмоса, пропускает молекулы всех растворенных солей.

Добавление флокулянта перед ультрачистотой позволяет укрупнить трудноудаляемые небольшие органические молекулы (танины, гуминовые, фульвокислоты), придающие воде желтоватый оттенок. В составе комплексов с флокулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрачистотной мембраной.

В процессе чистоты поры мембраны загрязняются отложениями сконцентрированных примесей. Поэтому требуется регулярная промывка мембран обратным

током – потоком очищенной воды. При обратной промывке обычно требуется давление, превышающее рабочее давление.

Фильтрация через капиллярные мембраны с размером пор 0,1-1 мкм (микрофильтрация) позволяет задерживать взвешенные вещества, бактерии, частично-коллоидные вещества и вирусы, а при размере пор 0,01-0,1 мкм (ультрафильтрация) удаляет их полностью.

Учитывая экономико-экологические требования, а также постоянно нарастающее загрязнение природных водоемов специфическими органическими веществами, которые не могут быть удалены традиционными методами, становится очевидной необходимость разработки и внедрения новых технологий предварительной очистки воды.

Хорошей альтернативой традиционно применяемым на предочистке методам осаждения с последующей фильтрацией на осветлительных фильтрах могут стать мембранные технологии: микро- и ультрафильтрация.

В настоящее время разработаны и применяются различные конструкции ультрафильтрационных установок

В системах с полыми волокнами могут использоваться принципы фильтрации «снаружи-внутри» или «изнутри-наружу». В модулях, функционирующих по первому принципу, исходная вода подается снаружи волокон и продавливается внутрь, при этом взвешенные и коллоидные вещества остаются на внешней поверхности волокон, а чистая вода (пермеат) протекает внутри волокон. Модули с фильтрацией “изнутри-наружу” устроены противоположным образом. В качестве мембранных материалов используются поливинилиденфторид (ПВДФ), полисульфоны, полипропилен, полиэтилен, ацетатцеллюлоза, полиэфирсульфоны (ПЭС) и полиакрилонитрил (ПАА). Наибольшее распространение получили ПВДФ, различные полисульфоны и ПЭС.

Фильтрация на капиллярных модулях может происходить как в тупиковом режиме, при котором вся вода, подающаяся в модули, проходит через мембрану, так и в тангенциальном, как у рулонных модулей. Половолоконные мембраны могут периодически промываться обратным потоком пермеата для удаления осадков. Частота обратных промывок зависит от качества исходной воды и удельной производительности мембран. В ряде систем для дополнительной очистки во время обратной промывки подаются воздух и химические реагенты, такие, как кислоты, щелочи и гипохлорит натрия.

В институте физико-органической химии НАН Беларуси разработана технология тупиковой ультрафильтрации с использованием капиллярных мембран. Высокая механическая прочность и гидравлическая проницаемость полученных капиллярных мембран позволяет использовать их для предварительной подготовки воды перед установками обратного осмоса или установками ионного обмена, работающими по противоточным технологиям. Установка предварительной подготовки воды, выполненная по данной технологии, требует значительно меньших затрат на монтаж и эксплуатацию оборудования, легко автоматизируется, не требует непрерывного дозирования химических реагентов, отвода образующего шлама. Качество очищенной воды

значительно выше как по взвешенным веществам, так и по органическим примесям, кремнекислоте.

Для ТЭС и АЭС мембранные технологии могут найти применение в схемах очистки всех видов конденсатов, сточных вод и т.п.

Наряду с капиллярными для микрофильтрации и ультрафильтрации могут применяться рулонные мембранные модули, в которых плоские мембраны в виде пакетов обернуты вокруг перфорированных пермеатотводящих трубок и образуют щелевые каналы. В большинстве таких модулей используются полисульфоновые мембраны в напорных корпусах из стеклопластика. Исходная вода под давлением 0,15-0,7 МПа подается в напорный канал рулонного модуля, образованный сеткой-сепаратором, с двух сторон ограниченной соседними мембранными пакетами (элементами). При этом в канале поддерживаются высокая скорость и турбулентный режим течения для предотвращения осадкообразования на мембране. Прошедшая через мембрану вода (пермеат) протекает по спирали между мембранами одного пакета (элемента) по слою дренажного материала и попадает в пермеатотводящую трубку, по которой покидает мембранный модуль. Схема рулонного мембранного модуля показана на рисунке 4.2. В отличие от капиллярных, рулонные модули не могут быть промыты обратным потоком из-за их конструкции (наличие клеевых швов, высокое сопротивление дренажного материала).

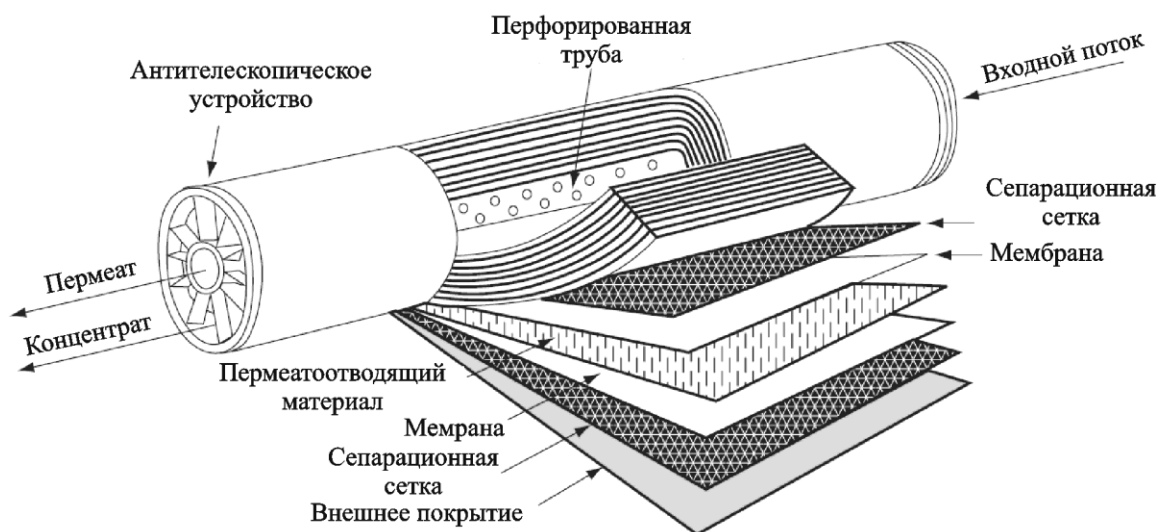


Рисунок 4.2 – конструкция мембранного элемента.

Для промывки установок с рулонными модулями применяют процедуру безразборной химической мойки. Ее можно проводить с частотой от 1 раза в неделю до 1 раза в несколько месяцев.

4.2 Мембранные аппараты и установки.

Определяющими при реализации мембранных методов являются разработка и изготовление полупроницаемых мембран, отвечающих следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);

- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. По форме мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свернутые) и выполненные в виде полых волокон.

Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде рулонных элементов, что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объема, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов в плоских конструкциях.

Важно отметить: полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами.

Современные обратноосмотические мембраны – композитные – состоят из нескольких слоев. Общая толщина – 10–150 мкм, причем толщина слоя, определяющего селективность мембраны, не более 1 мкм.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют два показателя процесса: коэффициент задержания растворенного вещества (селективность), определяемый как

$$R = 1 - c''/c' \text{ или } R = (1 - c''/c') \cdot 100\%,$$

и производительность (объемный поток) через мембрану

$$J_v = \Delta q / S \Delta t,$$

(c' и c'' – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и в фильтрате; Δq – объем фильтрата, прошедшего через мембрану площадью S за время Δt).

Оба этих показателя неоднозначно характеризуют полупроницаемые свойства мембраны, так как в значительной степени зависят от условий процесса (давления, гидродинамической обстановки, температуры и т.д.).

Общим недостатком мембран является их низкая производительность. В связи с низкой производительностью мембран для обеспечения компактности установок потребовалась разработка специальных конструкций разделительных элементов с плотной упаковкой мембран.

Элемент – единичная конструкция из мембраны, дополнительных материалов и комплектующих деталей, необходимых для проведения обратноосмотического разделения.

Модуль – сборка одного или нескольких элементов, имеющая штуцеры входа исходной воды, выходов концентрата и пермеата (рисунок 4.3).

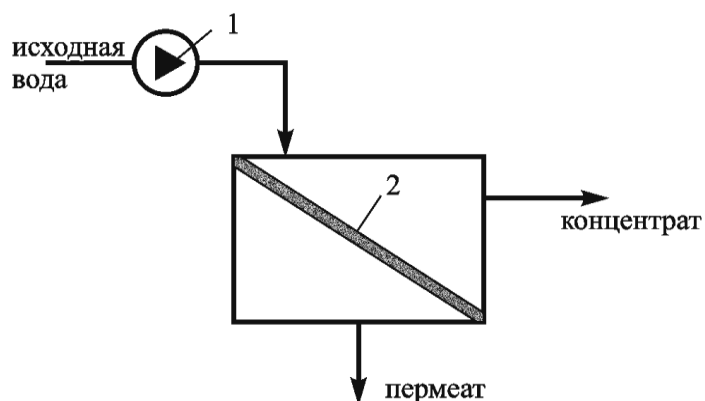


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема мембранного модуля:
1-насос; 2-обратноосмотическая мембрана.

Мембранные аппараты представляют собой систему модулей, компактно уложенных в определенном геометрическом порядке, объединенных единой гидравлической системой и обеспечивающих заданную производительность.

Аппараты для осуществления баромембранных процессов должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении по секциям и элементам аппарата жидкость должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для уменьшения влияния концентрационной поляризации. Перепад давления в аппарате должен быть, по возможности, небольшим. Необходимо выполнение всех требований, связанных с работой аппаратов при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и т.д.

Создать аппарат, в полной мере удовлетворяющий всем требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать конструкцию, обеспечивающую наиболее выгодные условия проведения именно этого процесса. Четыре основных типа аппаратов по способу укладки мембран:

- «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами;
- с трубчатыми фильтрующими элементами;
- с рулонными или спиральными фильтрующими элементами;
- с мембранами в виде полых волокон.

Плоскокамерные: мембранный элемент состоит из двух плоских мембран с расстоянием между ними 1,5–5,0 мм. В этом промежутке расположен пористый или сетчатый дренажный материал. Плотность упаковки мембран (поверхность, приходящаяся на единицу объема аппарата) невысока и равна 60–300 м²/м³. Поэтому аппараты такого типа имеют малую производительность. Они применяются там, где потребность в деминерализованной воде невелика.

Трубчатые аппараты состоят из пористых трубок диаметром 5–20 мм. Материал, который служит мембраной, наносится на поверхность трубки (внутреннюю или

наружную). Плотность упаковки у такого типа аппаратов также небольшая: 60–200 м²/м³.

Рулонные: мембранный элемент имеет вид пакета, три кромки которого герметизированы, а четвертая крепится к перфорированной трубке для отвода очищенной воды – пермеата (фильтрата). По окружности трубки таких пакетов несколько, все они вместе с сетками накручиваются на трубку. Разделяемая вода движется в продольном направлении по межмембранным каналам, а пермеат поступает в отводящую трубку. Хотя плотность упаковки таких аппаратов высока (300–800 м²/м³), из-за сложности изготовления они применяются в основном на среднем и большом производстве.

Волоконные: мембранный элемент имеет вид полого волокна. Аппарат представляет собою цилиндр, заполненный пучком пористых полых волокон с наружным диаметром 80–100 мкм и толщиной стенки 15–30 мкм. Разделяемая вода омывает наружную поверхность волокна, а по его внутреннему каналу выводится пермеат. Обладая очень большой плотностью упаковки – до 20000 м²/м³, эти аппараты широко используются в опреснительных установках.

Установки состоят из большого числа унифицированных фильтрующих элементов или модулей, которые соединяют в батареи по определенной схеме. По этой причине их можно легко наращивать до требуемой (любой) производительности.

В простейшем варианте модули собирают по параллельной схеме. В этом случае все они работают в одинаковых условиях: при одном и том же давлении и коэффициенте выхода фильтрата. Такая система пригодна для большинства установок низкой производительности. Два манометра, расположенные на входе и на выходе установки, обеспечивают возможность непрерывного измерения и регулирования перепада давления в системе. Два расходомера, измеряющие, соответственно, расходы обрабатываемой воды и концентрата, показывают коэффициент выхода фильтрата, регулируемого двумя клапанами.

Часто применяют и другие схемы установок. Например, чтобы увеличить коэффициент выхода фильтрата, может быть использовано последовательное соединение модулей. Раствор концентрата из первой ступени служит исходной водой для второй ступени. Промежуточного насоса не требуется, поскольку давление на выходе из первой ступени незначительно отличается от давления на впуске во вторую ступень (потери напора – 0,2–0,3 МПа). Системы такого типа обычно называют «ступенчатым концентратором». Они способны обеспечивать коэффициент выхода фильтрата 70–90% (для двух или трехступенчатых установок) без заметного увеличения коэффициента поляризации.

В других случаях, например для производства ультрачистой воды, может быть использована двухступенчатая обработка. Очищенная вода с первой ступени подается насосом на вторую ступень, где повторно обессоливается, чем достигается более глубокая степень деминерализации.

Экономичность сооружений оптимизируется также за счет включения аппаратов последовательно, за счет рециркуляции и пермеата, и концентрата – смешивания того или иного потока с исходной водой.

4.3 Загрязнение мембран при эксплуатации

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности, обусловленное загрязнением мембран, образовавшимися на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц, особенно при нарушении расчетного режима эксплуатации мембранной установки или системы предочистки. Плотные осадки на поверхности мембран создают барьер, препятствующий подводу обрабатываемой воды к полупроницаемой мембране, уменьшая фильтрующую поверхность и приводя к снижению производительности мембран. При загрязнении поверхности мембран в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, так как толщина пограничного слоя увеличивается на толщину осадка. Бактерии также могут восстанавливать сульфаты, присутствующие в обрабатываемой воде, до сероводорода, вызывая при подкислении воды переход H_2S в фильтрат и ухудшение его органолептических свойств. Продукты метаболизма микроорганизмов также могут, частично проникая через мембрану, вызвать появление неприятного привкуса и запаха фильтрата, что особенно сильно проявляется при периодической работе обратноосмотических установок.

Современные мембраны как ультрафильтрационные, так и обратноосмотические имеют, чаще всего, композитную структуру на основе полисульфона. Такой селективный слой имеет поверхностный заряд, как правило, отрицательный. По этой причине органические молекулы эффективно адсорбируются на поверхности мембран, поэтому основная проблема эксплуатации мембранных установок связана с отложениями на поверхности мембран малорастворимых солей, взвешенных, коллоидных и органических соединений.

Несмотря на очевидную эффективность мембранных процессов в очистке воды от органических, биологических и коллоидных загрязнений, серьезные опасения вызывают именно наличие этих загрязнений в воде и влияние их на работоспособность мембран.

Метод предотвращения отложений солей на мембране - умягчение, либо дозирование антискаланта.

Антискалант – химическое вещество на основе органических соединений (обычно фосфонаты и дисперсанты), которое имеет способность в низких концентрациях поддерживать концентрированные соли в растворе и обеспечивать эффективный смыв с поверхности мембран, обеспечивая чистоту пор и самих мембран.

Значительное влияние на "загрязняемость" мембран, наряду с другими факторами, оказывает конструктивное исполнение мембранных элементов.

В последние годы появляются установки с трубчатыми и полуволоконными (капиллярными) мембранами, не требующими предочистки и химических реагентов для промывки. Такая конфигурация мембран менее подвержена загрязнениям и обеспечивает наиболее эффективную промывку.

Ведутся разработки мембран с модифицированными поверхностями "отторгающими" органические, коллоидные и бактериальные загрязнения, одновременно стойкие к воздействию хлора и т.д.

Анализ существующих технологий показывает, что необходимость тщательной предочистки и, вытекающие отсюда высокие затраты, определяются не процессом мембранного переноса, а несовершенством существующих мембранных аппаратов.

Основные преимущества мембранных процессов:

- высокое качество очищенной воды, не зависящее от сезонных колебаний качества воды в водоисточнике;
- компактность технологического оборудования, достигаемая за счет развитой поверхности фильтрования;
- низкий расход электроэнергии и воды на собственные нужды.

Применение метода обратного осмоса при подготовке подпиточной воды энергетических котлов позволяет на 90 % сократить количество реагентов (щелочей, кислот, поваренной соли) и одновременно избавиться от сточных вод, содержащих эти реагенты.

Современные обратноосмотические мембраны, кроме ионов солей, задерживают также органические вещества, силикаты, что является исключительно актуальным для повышения надежности эксплуатации мощных энергетических котлов.

4.4 Электромембранные процессы

В электромембранных процессах электродиализа и электродеионизации используется разность электрических потенциалов для удаления из обрабатываемой воды солей и других ионизированных веществ. В отличие от баромембранных процессов, когда через мембраны проходят молекулы воды, а для примесей мембрана является практически непроницаемой, в электромембранных процессах мембрана должна быть непроницаема для молекул воды.

4.4.1 Электродиализ

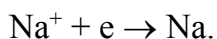
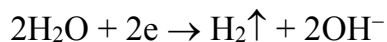
Электродиализом называется процесс удаления из растворов ионов растворенных веществ путем избирательного переноса их через мембраны, селективные к этим ионам, в поле постоянного тока.

Область применения электродиализа ограничивается солесодержанием 0,5...10 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших - процесс становится невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат, так как затраченная электроэнергия пропорциональна количеству удаляемых ионов. Электродиализ получил применение для опреснения морских вод и в схемах очистки сточных вод.

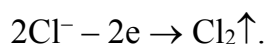
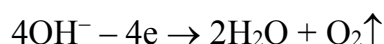
Обычный электродиализный аппарат способен обессолить воду до нескольких десятков мг/л и получить концентрат с содержанием солей до 35 г/л.

При наложении постоянного электрического тока на раствор возникает направленное движение ионов растворенных солей и ионов H^+ , OH^- . В соответствии со знаком заряда катионы движутся к катоду, а анионы — к аноду.

При этом на катоде происходит восстановление катионов и молекул воды, например,



На аноде протекают реакции окисления анионов, например,



Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения представлена на рис. 4.4.

Для получения воды с меньшим солесодержанием, чем исходная, катодное и анодное пространство отделяют специальными разделительными мембранами. В качестве разделительных мембран используют ионоселективные, способные пропускать только катионы — катионопроницаемые, или только анионы — анионопроницаемые. Можно сказать, что электродиализ является своеобразным вариантом ионного обмена с той разницей, что слой ионита в нем заменен мембраной, а движущей силой является электрический ток.

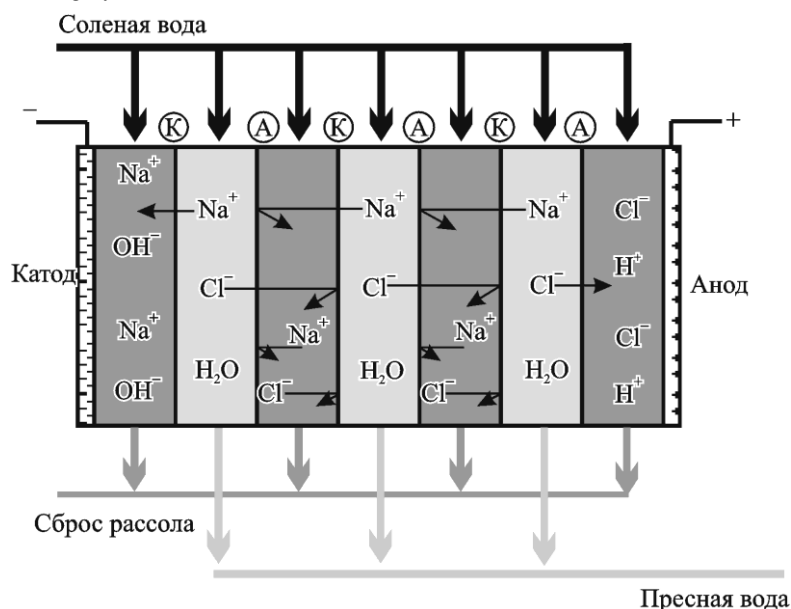


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема процесса электродиализного опреснения

Каждая камера ограничена с одной стороны анионообменной, а с другой — катионообменной мембранами, разделенными рамками из диэлектрика. При направленном движении ионов к соответствующим электродам катионы, встречающие на своем пути катионопроницаемую мембрану К, свободно проникают через нее. Для анионов

эти мембраны являются практически непроницаемыми. Аналогично происходит движение анионов через анионопроницаемую мембрану А, которая является препятствием переносу катионов. Спустя некоторое время камеры начинают чередоваться: опресненная вода — концентрат. Количество электроэнергии на опреснение воды зависит как от концентрации и природы солей в исходной воде и фильтрате, так и от характеристик мембран.

Теоретический расход электроэнергии на опреснение 1 м³ воды можно оценить в соответствии с законом Фарадея по формуле:

$$Q_{\text{э}}^{\text{теор}} = 96491 (C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ Кл}$$

или

$$Q_{\text{э}}^{\text{теор}} = 26,8 (C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}), \text{ А ч},$$

где 96491 и 26,8 — расход электричества в (Кл) или (А ч) соответственно, на перенос 1 г-экв солей;

$C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ — соответственно, концентрация солей в исходной и обработанной воде, г-экв/м³.

Реальный расход электроэнергии в связи с переносом ионов Н⁺ и ОН⁻, поляризационных явлений и недостаточной селективностью мембран будет несколько выше.

Наиболее дорогостоящими, сложными и ответственными элементами электродиализных установок (ЭДУ) являются мембраны. Они должны отвечать следующим требованиям: обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью.

Электродиализные мембраны классифицируются по знаку заряда матрицы ионита и исходного вещества на катионитные и анионитные; по структуре и методу изготовления — на гетерогенные, гомогенные и пропиточные.

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперстный ионит, равномерно распределенный в пленке инертного связующего материала.

Существует несколько способов изготовления таких мембран:

- тонкодисперсный ионит и связующее вещество в порошкообразной форме смешивают и спрессовывают в листы при определенной температуре и давлении;
- порошкообразный ионит растворяют в растворителе и данную смесь наносят на нейлоновую сетку.

Для обеспечения хорошего обмена ионов содержание ионита в мембране должно быть > 65%.

Гомогенные мембраны целиком состоят из ионитного материала. Они обладают хорошими электрохимическими свойствами, но их механическая прочность меньше, чем у гетерогенных.

Пропиточные мембраны получают путем пропитки пористых листовых материалов веществами, способными проявлять ионообменные свойства.

В настоящее время для обессоливания воды используются многокамерные плоскостные аппараты. Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них. С другой стороны из этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионов и гидроксил ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислотного анолита и щелочного католита.

Вода используемая в электродиализных установках, требует тщательной предочистки. При эксплуатации ЭДУ необходимо учитывать:

- Исходная вода не должна содержать взвешенных частиц, которые могут оседать в камерах и вызвать повышенную поляризацию мембран. Для удаления взвешенных частиц на установках используют фильтры тонкой очистки.
- Накопление шлама из частиц твердой фазы типа CaCO_3 , Mg(OH)_2 на мембранах и электродах вызывает увеличение сопротивления установки. Для устранения данного явления в зависимости от качества исходной воды можно подкислять воду, либо периодически менять полярность электродов в аппарате.
- Возможность образования твердой фазы вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц. Осадок коллоидных частиц удаляют быстрым изменением скорости воды в установке.

Таким образом, для обеспечения надежной и эффективной работы ЭДУ воду на стадии предочистки необходимо подвергать коагуляции, подкислению, осветлению на фильтрах тонкой очистки.

4.4.2 Электродеионизация

Метод электродеионизации (ЭДИ) основан на сочетании комбинации слоев ионообменных смол и ионоселективных мембран в поле постоянного электрического тока. Данный метод нашел применение для окончательного обессоливания воды, если исходной водой является пермеат обратного осмоса или подобная по качеству вода с низким содержанием солей. Удельное электрическое сопротивление такой воды очень велико, и для проведения окончательного обессоливания потребовался бы значительный расход электроэнергии. Чтобы уменьшить электрическое сопротивление межмембранных каналов, образованных анионо- и катионообменными мембранами, их заполняют смешанным слоем катионита и анионита (как в фильтрах смешанного действия – ФСД) (рисунок 4.5).

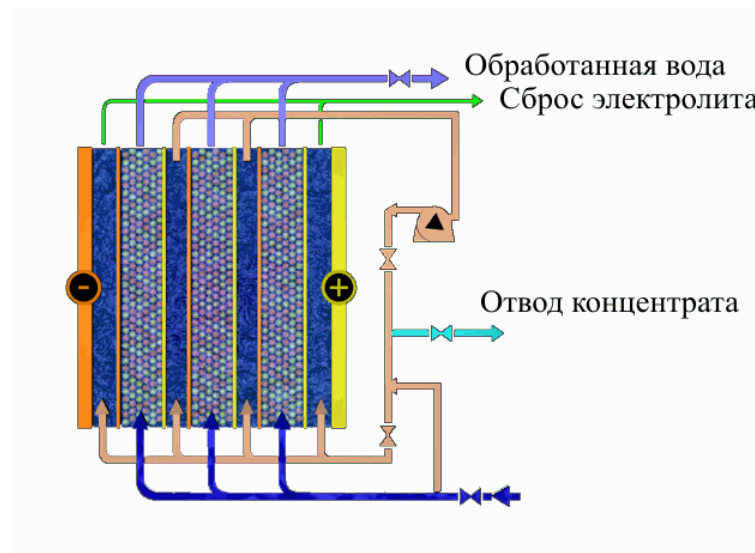


Рисунок 4.5 – Схема установки электродеонизатора

Благодаря высокой ионной проводимости смолы существенно снижается электрическое сопротивление (а следовательно снижается и расход электроэнергии) и осуществляется глубокое обессоливание воды. Уменьшение электрического сопротивления обрабатываемого потока воды интенсифицирует перемещение ионов и способствует удалению даже таких слабоионизирующих примесей, как кремнекислота, CO_2 .

Перенос ионов из исходной воды в концентрат в процессе ЭДИ состоит из двух стадий. Сначала ионы переносятся к зернам смеси ионообменных смол вследствие диффузии, затем они проходят по ионообменной смоле и далее через соответствующие ионоселективные мембраны за счет постоянного тока. Еще одно важное функциональное значение смолы состоит в том, что она помогает разложению молекул воды на OH^- и H^+ в поле постоянного тока, значительно увеличивая количество расщепленной воды. Образующиеся ионы OH^- и H^+ активно участвуют в процессе постоянного восстановления (регенерации) обменных свойств катионита и анионита, что делает процесс электродеонизации непрерывным и безреагентным. ЭДИ используется для получения ультрачистой (глубокообессоленной) воды. Может быть получена вода с удельным электрическим сопротивлением до $16 \text{ МОм} \cdot \text{см}$.

Чтобы предотвратить концентрацию ионов в контуре циркуляции до предела растворимости, небольшое количество воды непрерывно отводится из контура. Объем стоков небольшой и содержит только те примеси, которые поступили в ЭДИ с исходной водой, но в большей концентрации.

Для обеспечения безопасной и надежной работы атомных станций большое значение имеют системы спецочисток. На данный момент мембранные технологии являются наиболее перспективным направлением развития очистных сооружений АЭС.

ГЛАВА V. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Дистилляция является естественным процессом очистки воды, состоящая из стадии испарения (парообразования) и конденсации. Любой загрязнитель, испаряющийся при более высокой температуре чем вода, может быть удален из нее в процессе дистилляции (более 99%). Загрязнения в водяной пар попадают только в виде капель (брызг).

Отдельные элементы технологии дистилляции (перегонки) воды были известны еще древним грекам и арабским алхимикам. Однако только в XIX веке начались серьезные опыты по дистилляционному опреснению воды, а первые стационарные опреснители были созданы в 1850 г. в зоне строительства Суэцкого канала.

В настоящее время метод термического обессоливания воды нашел широкое использование в энергетике при разработке и создании экологически безопасных ТЭЦ. Применение термического метода обессоливания добавочной воды позволяет избавиться от специфических органических загрязнений, не удаляемых полностью при методе ионного обмена.

Восполнение потерь пара и конденсата производится дистиллятом, получаемым в специальных аппаратах испарителях. При этом испарители могут включаться в регенеративную систему конденсационных и теплофикационных турбин или являться одной из ступеней обессоливания в ВПУ, использоваться в схемах очистки сточных вод для концентрирования или полного упаривания примесей (солей).

При термическом обессоливании из воды, содержащей различные растворенные в ней вещества, получают пар, который затем конденсируют в специальных устройствах с получением дистиллята. В тепловых режимах, при которых работают испарители, с паром уносится лишь очень небольшое количество капель влаги, содержащих эти вещества. Кроме того, устройства по очистке и осушке пара позволяют и этот унос многократно уменьшить. Дистиллят, получаемый на таких испарительных установках пригоден для использования в качестве добавочной воды паровых энергетических котлов.

Пар, подаваемый в испаритель, называют первичным, а образующийся в нем – вторичным. Если вторичный пар конденсируется непосредственно в конденсаторе испарителя, то установка является одноступенчатой. В многоступенчатых испарителях вторичный пар каждой ступени испарителя (кроме последней) является первичным для последующей. В энергетике применяют два основных типа испарителей: испарители кипящего типа (ИКТ) и испарители мгновенного вскипания (ИМВ). В свою очередь ИКТ бывают с кипением в греющей секции и с вынесенной зоной кипения.

5.1 Испарители кипящего типа

При работе испарителя к нему непрерывно подводится первичный пар и питательная вода, подлежащая обработке.

Слабым местом испарителя является накипеобразование на поверхностях теплообмена. Слой накипи, даже небольшой (~ 1 мм) значительно повышает энергозатраты в этом процессе.

Продувка – сброс части воды из водяного объема испарителя, позволяет поддерживать содержание растворенных в воде веществ в определенных пределах. Продувка определяет степень упаривания воды в установке и выбирается такой, чтобы отложения накипи на поверхностях нагрева не происходило или протекало медленно.

Кроме того, для исключения образования накипи на поверхности греющих элементов испарителя с кипением в греющей секции (рисунок 5.1), поступающая в него вода, в зависимости от показателей качества, должна быть умягчена одним из следующих методов:

- двухступенчатое натрий-катионирование с предварительным известкованием и коагуляцией;
- водород - натрий - катионирование;
- натрий - хлор - ионирование.

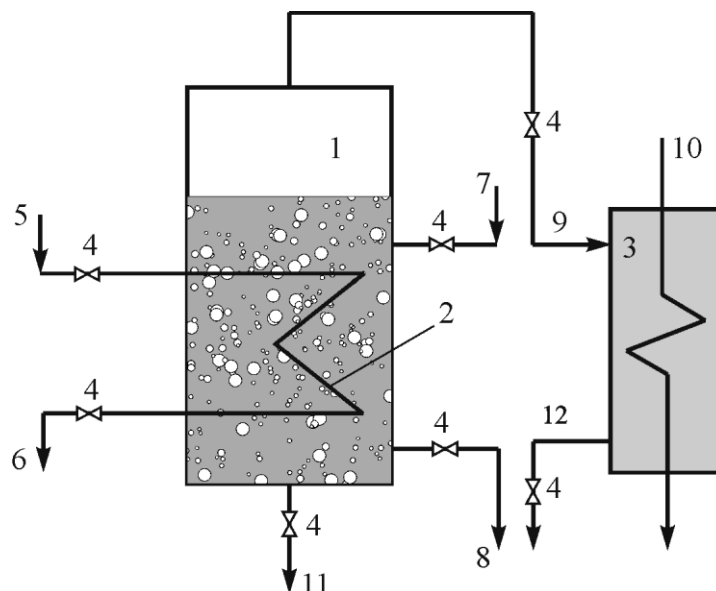


Рисунок 5.1 – Испаритель кипящего типа с кипением в зоне греющей секции:

1 - корпус испарителя, 2 - греющая секция, 3 - конденсатор, 4 - арматура, 5 - подвод первичного пара, 6 - отвод конденсата первичного пара, 7 - подвод питательной воды, 8 - продувка, 9 - отвод вторичного пара, 10 - подвод охлаждающей воды к конденсатору, 11 - спуск воды; 12 – отвод конденсата

Подготовка питательной воды испарителей данными методами требует значительных материальных затрат на реагенты и, кроме того, при регенерации ионитных фильтров и нейтрализации промывочных вод расходуются реагенты, попадающие затем в водоемы и увеличивающие солесодержание природной воды.

Упростить подготовку питательной воды позволяют испарители с вынесенной зоной кипения. В таких испарителях удастся существенно замедлить процесс образования отложений на поверхностях нагрева за счет того, что в греющей секции вода по-

догревается до температуры близкой к температуре насыщения, но кипения не происходит. Испарение (процесс парообразования) осуществляется в слоях воды над греющей секцией в подъемной трубе. Далее пар отделяется от воды в разделительном устройстве и поступает на промывку и сепарацию.

К достоинствам испарителей с вынесенной зоной кипения можно отнести то, что питательная вода для них готовится упрощенными способами:

- изветкование или содоизвесткование;
- подкисление серной кислотой;
- введение затравки (взвесь природного мела или строительного гипса).

5.2 Испарители мгновенного вскипания

Испарители мгновенного вскипания (ИМВ) по принципу работы и по конструкции принципиально отличаются от испарителей кипящего типа.

В испарителях мгновенного вскипания пар образуется не при кипении, а при вскипании воды, предварительно подогретой до температуры, превышающей на несколько градусов температуру насыщения воды в камере, в которой происходит парообразование. Вскипание воды происходит за счет сброса давления. Принципиальная схема простейшей испарительной установки мгновенного вскипания изображена на рисунке 5.2.

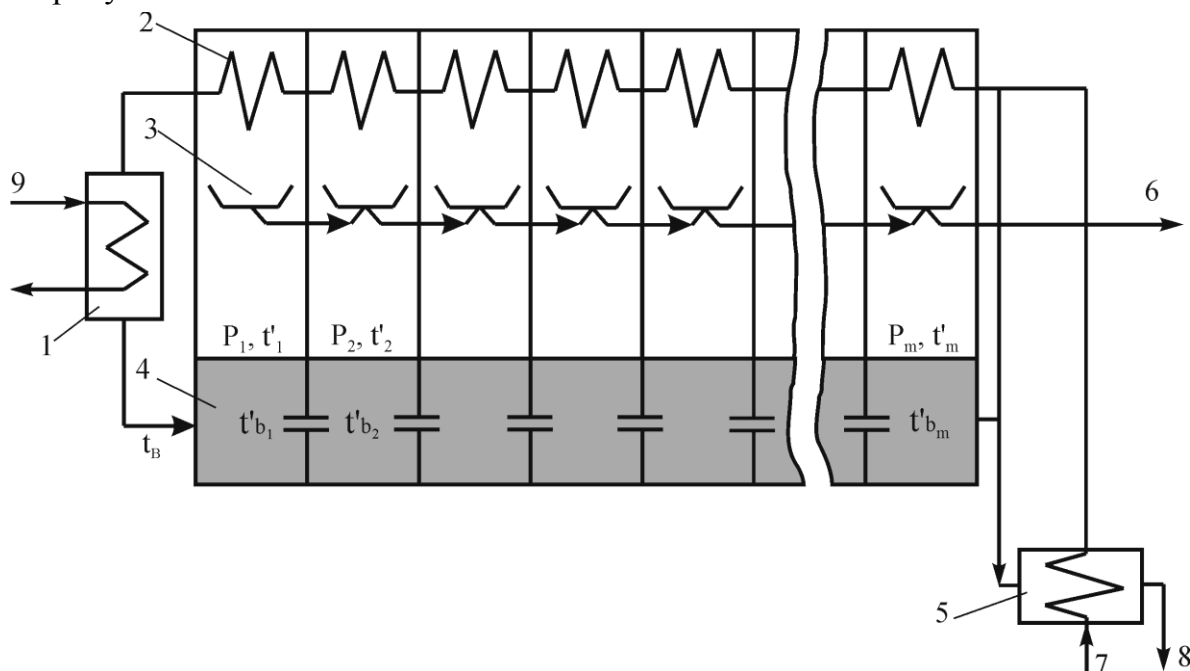


Рисунок 5.2. - Принципиальная схема простейшей испарительной установки мгновенного вскипания:

1 - теплообменник греющего пара, 2—змеевик, 3 - устройство для сбора конденсата, 4 - водяной объем ступени испарителя, 5 - охладитель продувки, 6 - отвод дистиллята, 7 - подвод питательной воды, 8 – продувка, 9 – подвод греющего пара.

Необработанная (сырая) вода предварительно последовательно нагревается в змеевиках, обогреваемых конденсирующимся вторичным паром и в теплообменнике греющего (первичного) пара, а затем поступает в первую ступень установки. Здесь поддерживается давление p_1 , при котором температура насыщения t'_1 на несколько градусов ниже температуры поступающей воды t_6 . Вследствие этого часть поступившей воды испаряется. Образовавшийся пар конденсируется на поверхностях змеевиков, а вода перепускается в следующую ступень. Давление во второй ступени p_2 ниже, чем в первой, и некоторое количество воды вновь испаряется. Такой процесс повторяется в каждой ступени. Дистиллят перепускается из одной ступени в другую и отводится из установки. Отличительной особенностью таких установок является то, что получение вторичного пара и его конденсация происходит в одном корпусе. Испарители мгновенного вскипания могут быть одноступенчатыми и многоступенчатыми. В ИМВ количество вторичного пара не зависит от числа ступеней и определяется в основном расходом циркулирующей воды G_6 и температурным перепадом $\Delta t_{уст}$ между температурой t_6 на входе в установку и температурой насыщения в последней камере установки t_{bm} . При одних и тех же G_6 и $\Delta t_{уст}$ производительности многоступенчатой и одноступенчатой установок будут одинаковыми. Однако расходы теплоты при этом резко отличаются. В многоступенчатой установке расход теплоты на получение единицы расхода дистиллята будет ниже, т.е. с увеличением числа ступеней расход греющего пара уменьшается. В многоступенчатых установках мгновенного вскипания число ступеней доходит до 30÷40. Однако, в тех случаях, когда установка включается в систему регенеративного подогрева питательной воды, она может быть одноступенчатой или иметь ограниченное число ступеней (до трех-четырех). Испарители мгновенного вскипания работают обычно на сырой воде с затравкой или на воде, обработанной методом подкисления.

Кроме меньшей склонности к зарастанию поверхностей нагрева накипью, установки мгновенного вскипания имеют следующие преимущества перед испарителями кипящего типа:

- отсутствие прямой связи между числом ступеней, поверхностью нагрева и конечным температурным напором отдельных ступеней расширяет возможности технико-экономической оптимизации и позволяет резко увеличить ступенчатость процесса и тем самым поднять выработку дистиллята на единицу затраченной теплоты. Если в установках поверхностного типа оптимальное число ступеней составляет 6–10 (редко 15), то установки мгновенного вскипания могут иметь до 60 и даже 70 ступеней;
- отсутствие поверхностей нагрева в зонах кипения и малые перепады давления между ступенями упрощают компоновочные решения, позволяют реализовать многоступенчатый процесс в одном корпусе, предельно сокращая количество коммуникаций, регуляторов и арматуры;

- образование накипи в установках мгновенного вскипания в меньшей мере сказывается на производительности и экономичности по сравнению с установками поверхностного типа.

Эти и некоторые другие преимущества определили развитие установок мгновенного вскипания и практически полное вытеснение ими установок поверхностного типа в области опреснения вод.

К недостатком многоступенчатых испарителей мгновенного вскипания можно отнести высокую металлоемкость установок. Поэтому представляет интерес испаритель мгновенного вскипания модульной конструкции башенного типа "ЭКОТЕХ".

5.3 Включение испарителей в тепловую схему паротурбинной установки

Включение испарителей в тепловую схему регенерации паротурбинной установки может выполняться по схеме с энергетическими потерями и без них.

В случае включения без энергетических потерь, испаритель подключается по греющему пару параллельно одному из подогревателей низкого давления турбоустановки (рисунок. 5.3).

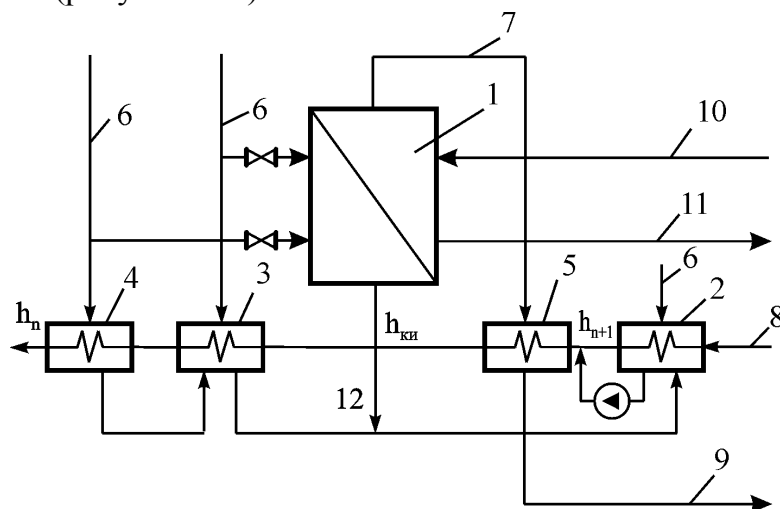


Рисунок 5.3 – Включение испарителя в схему регенерации турбины:

1-испаритель; 2,3,4-регенеративные подогреватели низкого давления; 5-конденсатор испарителя; 6-первичный пар (из отборов турбин); 7-вторичный пар; 8-основной конденсат турбины; 9-дистиллят в конденсатор или на БОУ; 10-питательная вода испарителя; 11-продувка; 12-конденсат испарителя.

работает, подогрев основного конденсата ведется последовательно в конденсаторе испарителя КИ и регенеративном подогревателе в том же диапазоне энтальпий. При этом общее количество отборного пара остается неизменным. Неизменной остается и тепловая экономичность турбоустановки. Такое включение испарительной установки

При такой схеме включения испарителя и его конденсатора тепло греющего пара, отбираемого из турбины, используется для подогрева основного конденсата турбины и возвращается с питательной водой в котел.

Испарительную установку, включенную по такой схеме, можно рассматривать как элемент регенеративной системы турбоустановки. Действительно, когда испаритель не включен в работу, подогрев основного конденсата турбины от энтальпии h_{n+1} до энтальпии h_n происходит в регенеративном подогревателе паром, поступающим по линии 6 из отбора турбины. Когда испаритель ра-

в тепловую схему турбоустановки называют без потерь потенциала. В тепловой схеме конденсационной турбоустановки испарители и конденсаторы испарителей размещаются в системе регенеративного подогрева низкого давления, т.е. между подогревателями, установленными на линии подогрева основного конденсата до деаэратора. Для таких условий температурный перепад, который может быть использован в испарителе, не превышает разности температур насыщения пара, поступающего в смежные отборы. Обычно этот перепад не превышает 15 – 20 °С. При постоянном пропуске основного конденсата через конденсатор испарителя его конденсирующая способность будет определяться диапазоном подогрева основного конденсата, который тем больше, чем меньше температурный напор в испарителе.

Вторичный пар конденсируется в отдельном конденсаторе, включенном в линию конденсатного тракта турбоустановки перед подогревателем, к паропроводу которого подключен испаритель.

Производительность испарителя по вторичному пару может достигать 2÷4% номинального расхода пара на турбину.

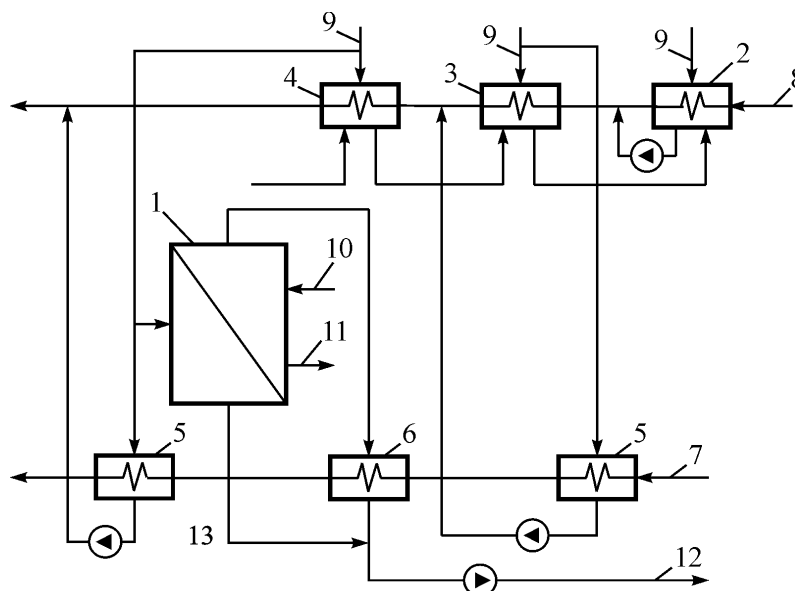


Рисунок 5.4 – Включение испарителя в схему сетевой установки теплофикационной турбины: 1 – испаритель; 2,3,4 – регенеративные ПНД; 5 – сетевые подогреватели; 6 – конденсатор испарителя; 7 – сетевая вода; 8 – основной конденсат; 9 – пар из отборов; 10 – питательная вода; 11 – продувка; 12 – конденсат испарителя; 13 – конденсат первичного пара.

Для теплофикационных установок при отпуске тепла потребителям поток основного конденсата до ввода конденсата из сетевых подогревателей весьма невелик и не может обеспечить конденсацию требуемого количества вторичного пара испарителя.

На ТЭЦ с небольшим восполнением потерь конденсата, испаритель также включается без энергетических потерь параллельно сетевому подогревателю. Конденсатор испарителя охлаждается сетевой водой (рисунок 5.4).

Однако поток сетевой воды существенно превышает расход основного конденсата в системе регенеративного по-

догрева. Расход пара регулируемого отбора также значительно превышает количество отборного пара в регенеративный подогреватель. В этих условиях производительность испарительной установки будет существенно выше производительности рассмотренной ранее установки, включенной в регенеративный отбор. При этом площади поверхностей испарителя и конденсатора испарителя, несомненно, должны быть

существенно большими по сравнению с применяемыми в конденсационных турбоустановках

Для приготовления нужного количества дистиллята в одноступенчатых испарителях приходится затрачивать значительное количество теплоты (приблизительно 1,1 т греющего пара на 1 т дистиллята). Достоинством одноступенчатых установок является их компактность, а следовательно, они дешевле многоступенчатых установок той же производительности.

Качество получаемого дистиллята по минеральным примесям отвечает качеству обессоленной воды, полученной на установке двухступенчатого химического обессоливания, и, согласно нормам, должно отвечать определенным требованиям: концентрация катионов натрия – не более 100 мкг/кг, концентрация углекислоты в пересчете на CO_2 не более 2 мг/кг.

Температурный режим многоступенчатой испарительной установки (МИУ) характеризуется значениями температуры вторичного пара 150...160 °С в первом корпусе с понижением температур во втором, третьем и других корпусах на 10...15 °С в каждом.

Чем больше корпусов в составе МИУ, тем меньше доля питательной воды, упариваемой в первом корпусе, имеющем наибольшую температуру кипящей воды. Так, на пятиступенчатой МИУ с параллельным питанием корпусов не более 25 % от общего расхода питательной воды упаривается в первом корпусе с температурой кипения 155 °С. Остальная вода кипит при более низкой температуре

Поэтому многоступенчатая установка при одном и том же суммарном перепаде и одинаковом расходе греющего пара имеет более высокую производительность, чем одноступенчатая. Однако температурный перепад между греющим и вторичным паром в каждой ступени в ней меньше, что вызывает увеличение габаритов и удорожание установки.

5.4 Использование метода дистилляции в системе водоподготовки и концентрирования жидких радиоактивных отходов АЭС

Одним из способов водоподготовки и очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на АЭС, предусматривающих отделение воды от солей изменением ее агрегатного состояния, является дистилляция.

Дистилляцию проводят, испаряя жидкие радиоактивные отходы в дистилляторах (испарителях, выпарных аппаратах) с последующей конденсацией пара в охладителях (конденсаторах).

Очистка воды основана на весьма малой растворимости примесей в паре. Переход вещества из кипящей воды в пар снижается с уменьшением давления пара и при значениях, принятых в практике обработки воды, может не учитываться.

Загрязнение пара за счет капельного уноса зависит от размера капель, образующихся при кипении воды, и содержания в них примесей. Так как содержание примесей в воде, обрабатываемой методом дистилляции на АЭС, велико, капельный унос приобретает основное значение. Загрязнение пара вследствие капельного уноса описывается соотношением

$$S_{\Pi} = S_{K.B} \omega$$

где S_{Π} и $S_{K.B}$ – содержание примесей соответственно в паре и кипящей воде; ω – коэффициент механического уноса (влажность пара).

Скорость витания капли тем выше, чем больше ее размер. С ростом давления скорость витания капли уменьшается, поэтому выпарные аппараты в схемах обработки радиоактивных отходов работают при низком давлении (около 0,5 МПа).

В целях снижения влияния капельного уноса на чистоту дистиллята обычно применяют промывку его частью полученного дистиллята. При этом пар барботирует через слой дистиллята (слой флегмы), оставляя в этом слое большую часть активных примесей. Зачастую используют двухступенчатую промывку пара флегмой, что обеспечивает более высокую степень очистки радиоактивных отходов.

Большим преимуществом обработки методом дистилляции является то обстоятельство, что объем вторичных жидких радиоактивных отходов, требующих захоронения, минимален. Однако следует отметить, что в процессе дистилляции содержащиеся в перерабатываемых жидких радиоактивных отходах радионуклиды йода, а также радиоактивные пары благородных металлов улетучиваются вместе с паром. Кроме того, дистилляция жидких радиоактивных отходов, содержащих поверхностно-активные вещества, малоэффективна вследствие вспенивания и попадания высокоактивной пены в дистиллят.

В целом же метод дистилляции весьма эффективен; он обеспечивает высокий коэффициент очистки жидких радиоактивных отходов. Выпарные аппараты включены в схемы обработки жидких радиоактивных отходов практически всех АЭС. По сравнению с другими аппаратами, применяемыми для обработки радиоактивных вод, выпарной аппарат имеет самый высокий коэффициент очистки, порядка 10^6 по отношению к концентрату. Так как кратность упаривания в выпарных аппаратах равна 20...40, истинный коэффициент очистки составляет 104...105 по отношению к исходной воде. Хуже очищается вода от коллоидных примесей: коэффициент очистки для масел, например, не превышает 10.

Выпарной аппарат (рисунок 5.5) состоит из греющей камеры 4 и сепаратора 14. Греющая камера предназначена для испарения жидких радиоактивных отходов, а сепаратор – для очистки пара от капель концентрата (кубового остатка).

Греющая камера представляет собой кожухотрубный теплообменник. В качестве теплоносителя используется пар из коллектора собственных нужд АЭС с давлением до 0,8 МПа, который подается в межтрубное пространство через патрубок 3. Жидкие радиоактивные отходы подаются в нижнюю часть греющей камеры, поднимаются по трубам, нагреваются и испаряются. Пароводяная смесь через патрубок 5 переходит в сепаратор. В сепараторе происходит разделение воды и пара. Вода по перепускной

трубе 15 возвращается в греющую камеру, а вторичный пар очищается и через патрубок 9 выходит из выпарного аппарата.

Очистка вторичного пара от капель концентрата происходит в процессе объемной сепарации и последовательного прохождения им жалюзийной ловушки 6, барботажной тарелки 13 и слоя насадки из колец Рашига 11.

Объемная сепарация и жалюзийная ловушка выполняют начальную осушку пара. На барботажной тарелке происходит промывка пара посредством барботажа его через непрерывно обновляющийся слой воды. Окончательная осушка пара осуществляется в слое колец Рашига.

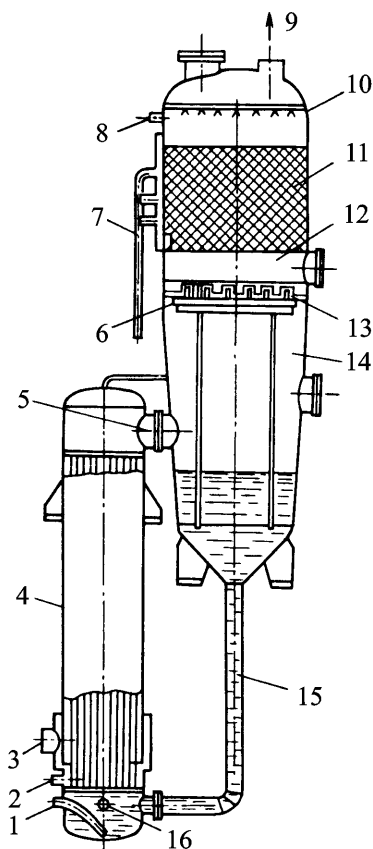


Рисунок 5.5 – Выпарной аппарат :

1 - патрубок для отвода кубового остатка; 2 - патрубок для отвода конденсата греющего пара; 3 - патрубок для подвода греющего пара; 4 - греющая камера; 5 - пароперепускной патрубок; 6 - жалюзийная ловушка; 7 - гидрозатвор; 8 - патрубок для подвода реагентов и промывочной воды; 9 - выход вторичного пара; 10 - подвод флегмы; 11 - слой колец Рашига; 12 - вход пеногасителя; 13 - барботажная тарелка; 14 - сепаратор; 15 - перепускная труба; 16 - патрубок для подвода жидких радиоактивных отходов.

Конденсат этого пара называют флегмой. Нижняя часть слоя колец Рашига заполнена слоем флегмы, проходя через который пар очищается от мелких капель концентрата. Флегма подается через перфорированную трубу 10, промывает поднимающийся пар, скапливается в слое насадки, а из слоя насадки перетекает через гидрозатвор 7 на барботажную тарелку. С увеличением уровня флегмы в слое насадки улучшается эффект промывки, но снижается производительность выпарного аппарата. С барботажной тарелки флегма сливается в нижнюю часть сепаратора и смешивается с кубовым остатком. Кубовый остаток удаляется из выпарного аппарата через патрубок 1, опущенный до дна греющей камеры в целях удаления из аппарата шлама.

Выпарные аппараты рассчитаны на давление греющего пара 0,3 – 0,8 МПа, имеют площадь поверхности греющей камеры 15 – 280 м² и обеспечивают производительность по выпариваемым жидким радиоактивным отходам.

Зачастую выпарные установки выполняются многокорпусными. Многокорпусные выпарные установки состоят из нескольких соединенных последовательно выпарных аппаратов, так что вторичный пар предыдущего аппарата является греющим паром последующего. Частично выпаренная в первом аппарате вода перетекает из него в последующие (продувка аппаратов), причем в каждом аппарате испаряется примерно одинаковое количество исходной воды. Оптимальное число корпусов выпарной установки – три.

Метод дистилляции можно применять для очистки вод от любых загрязнений (взвешенных и растворенных), кроме летучих и газообразных. Очищенный конденсат можно использовать в технологических циклах АЭС, так как содержание в нем солей меньше 1 мг/л, а жесткость, щелочность и кремнекислота полностью отсутствуют.

К недостаткам дистилляционных установок можно отнести высокие капиталовложения в оборудование, большие строительные площади для размещения установки, большой объем охлаждающей воды.

Отсутствие гибкости в изменении производительности лишает установку возможности приспособляться к режиму работы станции в целом. При дистилляционной очистке теплоносителя весьма усложнено использование борной кислоты для химического регулирования реактивности реактора (что является одним из основополагающих методов управления реактивностью современных реакторов с водным теплоносителем), поскольку это связано со значительными потерями этой кислоты, удаляемой с кубовым остатком.

В тоже время метод выпаривания находит все большее применение для концентрирования радиоактивно загрязненных вод, выпарные установки оказываются необходимым звеном в технологических схемах переработки жидких радиоактивных отходов.

В процессе выпаривания в кубовом остатке концентрируются инертные и радиоактивные примеси, особенно нелетучие радионуклиды, которые периодически или непрерывно направляют на захоронение в специальные хранилища или установки для отверждения. В кубовом остатке не остаются только те радиоактивные вещества, которые в исходном растворе находятся в летучей форме. К ним относятся йод, рутений и инертные газы (ксенон, криптон). Для предотвращения попадания их в парогазовую фазу необходимо исходные растворы, подлежащие выпарке, обработать таким образом, чтобы летучие формы радионуклидов превратить в менее летучие.

Стоимость очистки при выпаривании зависит от типа выпарного аппарата, объема отходов содержания в них солей. Более высокая стоимость очистки от высокоактивных отходов, для которых требуются защита и дистанционный контроль. Снизить стоимость дистилляционной очистки возможно за счет применения дешевого тепла, так как стоимость последнего составляет 40...50 % общей стоимости процесса.

ГЛАВА VI. УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Вода, используемая в технологических процессах на теплоэнергетических предприятиях, содержит различные растворенные газы. Наличие их в воде объясняется такими факторами как сорбция из воздуха, контактирующего с водой; протекание биохимических процессов в природных водоемах; появление вследствие присосов воздуха в конденсаторах турбин, насосах; образование газов в ходе обработки воды и т. д.

Растворенные в воде газы можно разделить на коррозионно-активные (O_2 , CO_2 , Cl_2 , H_2S) и инертные (N_2 , H_2 , CH_4) и, кроме того, на химически не взаимодействующие с водой и ее примесями (H_2 , O_2 , CH_4) и взаимодействующие (NH_3 , CO_2 , Cl_2), с образованием новых соединений. Концентрация газов в воде определяется рядом факторов, основными из которых являются: физическая природа газа, степень насыщения, давление в системе, температура воды и может изменяться от сотых долей до десятков и даже сотен миллиграммов в литре.

В практике обработки радиоактивных вод АЭС удаляются агрессивные газы – кислород и углекислый газ, радиоактивные благородные газы (криптон, ксенон) и радионуклиды йода.

Для конструкционных материалов теплоэнергетического оборудования и оборудования ВПУ наибольшую опасность представляют растворенные в воде коррозионно-активные газы O_2 и CO_2 . В схемах ВПУ наличие в воде кислорода вызывает быстрое “старение” анионита, а свободная углекислота приводит к нецелесообразному уменьшению рабочей обменной емкости высокоосновных анионитов. В теплоэнергетическом оборудовании коррозионные процессы приводят к серьезным аварийным ситуациям. В связи с вышеизложенным возникает необходимость удаления растворенных в воде газов еще на стадии предочистки, а также на ионообменной части ВПУ и в пароводяном тракте энергоблока. Для этой цели возможно использование как физических, так и химических методов.

Физические (десорбционные) методы удаления растворенных в воде газов основываются на применении известных законов Генри-Дальтона.

Химические методы основаны на связывании газов с превращением их в безвредные соединения. Этот процесс может происходить либо путем фильтрования обрабатываемой воды через материалы, реагирующие с удаляемым газом, либо путем ввода сильных восстановителей (для удаления O_2) или оснований (для удаления CO_2).

Как известно, десорбция – процесс удаления газа из воды; абсорбция – процесс растворения газа в воде. Оба процесса подчиняются общим законам массопереноса в системе вода-газ и протекают до тех пор, пока не достигается состояние равновесия, которое зависит от температуры, давления и концентраций газов в обеих фазах.

В условиях равновесия процессы абсорбции и десорбции подчиняются закону Генри-Дальтона, согласно которого концентрация газа растворенного в воде пропорционально давлению газа над водой:

$$C_r = K_r P_r,$$

где C_r — концентрация газа в воде, моль/кг; P_r — давление данного газа над водой, МПа; K_r — константа Генри, учитывающая влияние температуры воды на растворимость газа.

Из приведенного уравнения следует, что для осуществления массообмена между водой и газом парциальное давление в газовой фазе должно либо уменьшаться (и тогда идет процесс адсорбции), либо увеличиваться (процесс абсорбции).

Однако в практических условиях вода соприкасается не с каким-либо отдельным газом, а с их смесью. При этом согласно закону Дальтона растворимость каждого газа в воде будет зависеть от его парциального давления P_i в смеси. Если, например, над водой имеется смесь водяных паров, N_2 , O_2 , CO_2 , то полное давление газовой смеси P_0 будет равно сумме парциальных давлений газов составляющих смесь:

$$P_0 = P_{H_2O} + P_{N_2} + P_{CO_2} + P_{O_2}$$

Используя законы Генри Дальтона для растворимости в воде, например, кислорода, зависимость примет вид:

$$C_{O_2} = K_{O_2} P_{O_2} = K_{O_2} (P_0 - P_{H_2O} - P_{N_2} - P_{CO_2})$$

где P_0 — общее давление смеси газов, а P_{H_2O} , P_{N_2} , P_{CO_2} , соответственно, давление водяных паров, азота и свободной углекислоты, МПа.

Эффект десорбции (физический метод удаления растворенных газов) реализован в промышленных декарбонизаторах и деаэраторах.

6.1. Декарбонизаторы

Удаление свободной углекислоты в декарбонизаторах производят методом аэрации. Суть которого заключается в осуществлении тесного контакта воздуха с водой с целью поддержания возможно более низкого парциального давления CO_2 над поверхностью воды без снижения общего давления и без дополнительного нагрева воды, что уменьшает энергетические потери. В ряде случаев данный метод используется также для удаления других газов (H_2S , CH_4). Аэрацией удастся снизить концентрацию CO_2 в воде до 5÷6 мг/кг и ниже. На эффективность процесса десорбции CO_2 влияют температура обрабатываемой воды, удельный расход продуваемого воздуха, показатель pH, а также удельная поверхность контакта воды с газовой фазой.

Влияние показателя pH объясняется тем, что он регулирует соотношение форм угольной кислоты в воде ($CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$). Как известно свободная углекислота CO_2 преобладает в воде при низких значениях pH, а при $pH \geq 8,5$ переходит в ионные формы, которые в декарбонизаторе не удаляются.

Декарбонизация воды осуществляется в специальных аппаратах – декарбонизаторах путем продувки воды воздухом, подаваемым вентилятором.

На водоподготовительных установках наибольшее распространение получили

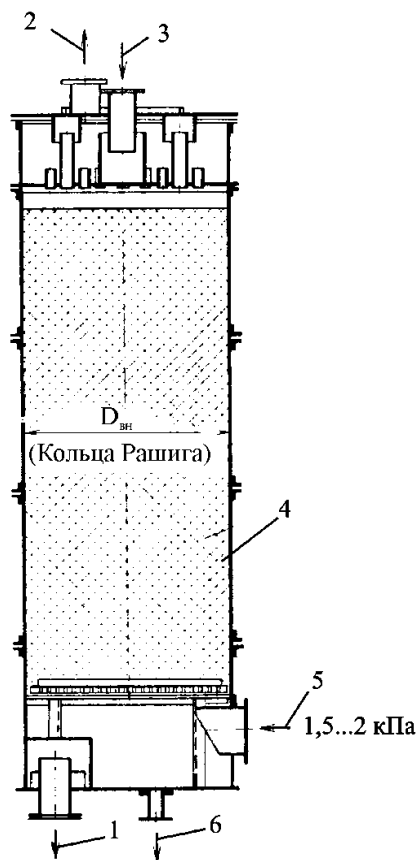


Рисунок 6.1. – Схема декарбонизатора:

1 - выход декарбонизированной воды; 2 - выход воздуха; 3 - вход обрабатываемой воды; 4 - насадка из колец Рашига; 5 - вход воздуха; 6 - спуск в дренаж.

пеночные декарбонизаторы (рисунок 6.1), представляющие собой вертикальные цилиндрические аппараты, состоящие из корпуса с плоскими днищами, распределительной решетки, штуцеров для подвода и отвода обрабатываемой воды и воздуха, а также насадки для увеличения площади контакта воздуха и воды.

В качестве насадки наиболее часто применяют керамические кольца Рашига. Вода на обработку подается в декарбонизатор через штуцер и с помощью распределительных сопел направляется на поверхность насадки, растекаясь тонким слоем. Через боковой штуцер вентилятором навстречу воде нагнетается воздух под давлением $1,5 \div 2$ кПа. Удаляемая из воды углекислота переходит в воздух и вместе с ним выводится из декарбонизатора в атмосферу через штуцер. Освобожденная от углекислоты вода стекает в поддон декарбонизатора и через гидрозатвор поступает в бак декарбонизированной воды. Чем ниже требуемое остаточное содержание в воде свободной углекислоты, тем выше необходимый удельный расход воздуха. При пра-

вильной эксплуатации пеночного декарбонизатора для получения $CO_2^{ост} = 5 \dots 7$ мг/кг, удельный расход воздуха следует принимать ~ 20 м³/м³ независимо от содержания CO_2 в исходной воде.

6.2. Термическая деаэрация

Десорбционный метод (термическая деаэрация) является основным физическим методом дегазации воды, при котором одновременно из воды удаляются все растворенные газы. Термическая деаэрация осуществляется "продуванием" воды паром, благодаря чему над поверхностью воды создается низкое парциальное давление удаляемых из неё газов. При этом вода нагревается до температуры кипения, соответствующей давлению в деаэраторе, что снижает растворимость газов в воде и увеличи-

вает скорость их выделения из воды. При подогреве воды до температуры насыщения парциальное давление удаляемого газа над водой снижается до нуля и, следовательно, до нуля снижается его растворимость.

Однако, из-за ограниченности скорости десорбции и времени контакта воды с паром, нагрев деаэрируемой воды до состояния насыщения еще не обеспечивает полного удаления из нее газов даже при парциальном давлении над водой равным нулю. Для обеспечения эффективности процесса деаэрации необходимо создать развитую поверхность контакта фаз вода-пар, увеличить время пребывания воды в деаэраторе и т.д.

По способам увеличения поверхности раздела фаз деаэраторы подразделяют на пленочные, струйные, насадочные и капельные аппараты.

В пленочных деаэраторах вода тонкой пленкой стекает сверху вниз по поверхности насадки из листов различной формы навстречу движущемуся снизу пару.

В насадочных деаэраторах для увеличения поверхности контакта используется насадка в виде колец Рашига, Лессинга, Палля и т.д.

В струйных деаэраторах вода разделяется на струи дырчатыми тарелками и стекает вниз навстречу поднимающемуся пару.

В капельных деаэраторах распыливание воды осуществляется с помощью форсунок различного типа, капли под действием сил гравитации падают навстречу восходящему паровому потоку.

Эффективная деаэрация достигается при полном отводе выделившихся газов за счет непрерывной вентиляции и вывода их из деаэратора. Газ из деаэратора отводится вместе с паром, который называют выпаром. Количество выпара оказывает существенное влияние на эффект деаэрации для деаэраторов повышенного давления. Количество выпара составляет 2...3 кг на 1 т деаэрируемой воды.

В зависимости от физических условий, при которых протекает процесс удаления из воды растворенных газов, деаэраторы подразделяют на:

- вакуумные ($P = 7,5 \div 50$ кПа; $t = 40 \div 80$ °C);
- атмосферные ($P = 0,12$ МПа; $t = 103 \div 107$ °C);
- повышенного давления ($P = 0,6; 0,7; 0,8; 1,2$ МПа; $t = 158 \div 230$ °C).

Вакуумные деаэраторы нашли свое применение для деаэрации подпиточной воды теплосетей, питательной воды котлов низкого давления, в схемах водоподготовительных установок. Их достоинством является сокращение затрат пара на подогрев воды. Однако давление $7,5 \div 50$ кПа предъявляет особые требования к герметичности аппаратов. К их недостаткам можно отнести необходимость иметь специальные устройства для создания и поддержания вакуума; большую, чем для других типов деаэраторов металлоемкость; дополнительные энергетические затраты на создание вакуума. К вакуумным деаэраторам можно отнести специально приспособленные для этой цели конденсаторы турбин со сборниками деаэрационного типа, используемые в некоторых случаях на конденсационных ТЭС. Этим достигается облегчение условий работы основных термических деаэраторов и повышение надежности эксплуатации конструкционных материалов конденсатного тракта энергоблока.

Деаэраторы атмосферного давления, точнее работающие под небольшим избыточным давлением, применяются для деаэрации питательной воды паровых котлов среднего давления, испарителей, паропреобразователей, подпиточной воды теплосетей. Данные деаэраторы лишены главного недостатка вакуумных — не требуют плотной герметизации аппарата.

Деаэраторы повышенного давления применяют в тепловых схемах ТЭС для окончательной деаэрации всей питательной воды котлов высоких, сверхвысоких и сверхкритических параметров. Для этой цели применяют преимущественно деаэраторы с горизонтальной или вертикальной цилиндрической колонкой струйнокапельного типа. В тепловой схеме они одновременно являются регенеративными подогревателями смешивающего типа.

Большинство деаэраторов выполняется в виде вертикальной цилиндрической колонки, которая размещается над баком-аккумулятором. Бак-аккумулятор предназначен в основном для аккумуляирования запаса питательной (подпиточной) воды. Кроме того, в нем заканчивается процесс дегазации воды (выделение дисперсных газов и разложение гидрокарбонатов).

На рисунке 6.2 приведена колонка струйного атмосферного деаэратора. Деаэраторы такого типа широко распространены на отечественных электростанциях в комбинированных вариантах. Они просты по конструкции и имеют малое сопротивление при прохождении пара. Деаэрируемая вода подводится в верхнюю часть колонки. Дробление воды на струи осуществляется с помощью дырчатых тарелок, расположенных по высоте колонки на расстоянии 300 – 400 мм друг от друга. Тарелки имеют отверстия диаметром 5 – 7 мм, площадь сечения которых составляет около 8 % общей площади тарелки.

В колонке устанавливаются тарелки двух типов – с проходом пара через центральное отверстие или по периферии. Чередуясь между собой, тарелки обеспечивают многократное пересечение потоком пара струй деаэрируемой воды. Число устанавливаемых тарелок определяется начальным и конечным содержаниями кислорода в деаэрируемой воде (обычно пять и более).

Струйное движение деаэрируемой воды обуславливает обязательную неравномерность интенсивности ее деаэрации, отнесенную к единице длины струи, что является существенным недостатком деаэраторов данного типа. Для его устранения колонки струйного типа выполняют большой высоты (3,5 – 4 м и более).

Важной характеристикой всех типов деаэраторов является приведенная плотность орошения (отношение расхода воды к площади поперечного сечения колонки). Для колонок струйного типа эта величина равна 60 – 100 т/(м²·ч).

В настоящее время деаэрирующие устройства струйного типа с дырчатыми тарелками широко используются в качестве первой ступени обработки воды в деаэраторах струйно-барботажного типа.

Наилучший эффект деаэрации достигается при использовании деаэраторов, сочетающих струйный, пленочный или капельный принцип распределения воды с барботажем. В барботажных устройствах контакт пара с водой происходит при дроблении ее. При этом обеспечивается интенсивная турбулизация и удельная площадь поверхности контакта фаз может достигать $1500 \text{ м}^2/\text{м}^3$. При проходе пара через слой воды происходит ее перегрев относительно температуры насыщения, соответствующей давлению в паровом пространстве над поверхностью воды. При этом пузырьки пара увлекают за собой слой воды, которая вскипает при движении вверх. Это способствует лучшему выделению из воды растворенных газов. В процессе барботажа интенсивно выделяется не только кислород, но и углекислота, которая в деаэраторах других типов полностью не удаляется из воды.

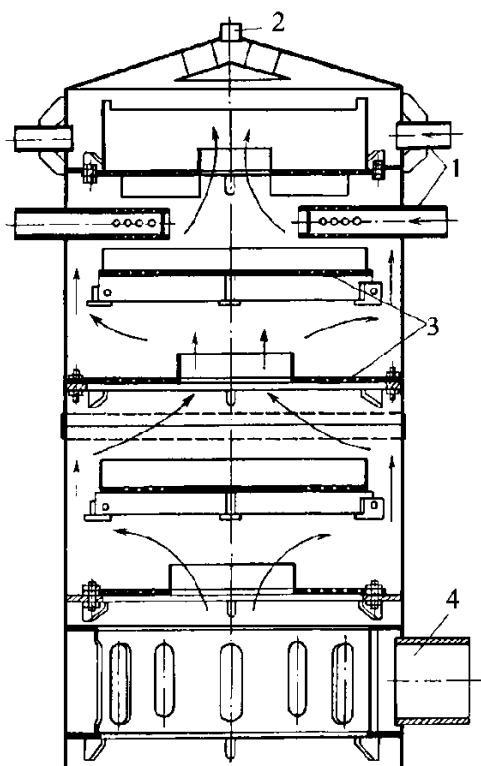


Рисунок 6.2. – Конструкция колонки атмосферного деаэратора струйного типа:

1 – подвод воды; 2 – отвод выпара; 3 – дырчатые тарелки; 4 – подвод греющего пара.

Барботажные деаэрирующие устройства компактны и хорошо сочетаются с устройствами струйного типа. Струйный отсек при этом служит лишь для нагрева воды до температуры, близкой к температуре насыщения, и для предварительной грубой ее деаэрации.

На рисунке 6.3 показана конструктивная схема деаэрационной колонки струйно-барботажного типа. Предназначенная для деаэрации вода поступает в смесительное устройство 2 и через переливное устройство 3 сливается на дырчатую тарелку 4. Через отверстия дырчатой тарелки вода попадает на перепускную тарелку 5, откуда через сегментное отверстие 6 поступает на барботажную тарелку 7.

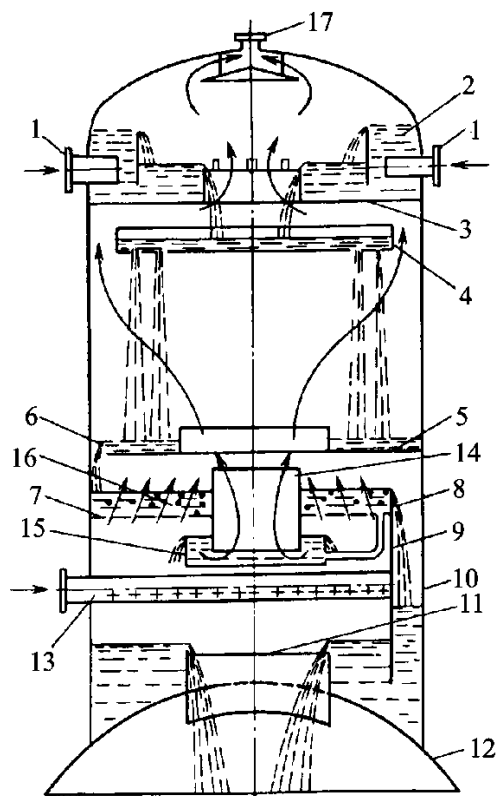


Рисунок 6.3 – Конструктивная схема деаэрационной колонки струйно-барботажного типа:

1 – подвод воды; 2 – смесительное устройство; 3 – переливное устройство; 4 – дырчатая тарелка; 5 – пароперепускная тарелка; 6 – сливной канал; 7 – барботажная тарелка; 8 – переливной порог; 9, 15 – гидрозатворы; 10 – корпус; 11 – водослив; 12 – бак-аккумулятор; 13 – подвод пара; 14 – пароперепускная труба; 16 – барботажный слой; 17 – отвод выпара.

На тарелке 7 вода барботируется паром, проходящим через отверстия. С этой тарелки вода переливается через порог 8 и поступает в гидрозатвор, после которого она сливается в бак-аккумулятор 12. Пар через коллектор 13 подводится под барботажный лист. Степень перфорации барботажного листа принимается такой, чтобы под ним даже при минимальной нагрузке существовала устойчивая паровая подушка, препятствующая прохождению воды через отверстия. При значительном повышении давления в паровой подушке (до 130 мм вод. ст.) при увеличении нагрузки часть пара из нее перепускается по трубе 14 в обвод барботажного листа. Это исключает нежелательное повышение уноса воды из слоя над листом. Постоянному прохождению пара через трубу 14 препятствует гидрозатвор 15, который заполняется водой. Пройдя через слой воды над листом 7, пар выходит через горловину перепускной тарелки 5, омывает струи воды и подогревает ее до температуры, близкой к температуре насыщения при давлении в колонке. Здесь же происходит первичная дегазация воды. Через штуцер 17 пар и выделившиеся газы удаляются из колонки. Эффективность работы таких деаэраторов весьма высока, они получили широкое распространение для блоков мощностью 300 МВт.

Условиями эффективной работы деаэраторов являются:

- нагрев воды до температуры насыщения, что обеспечивает практическое равенство давления водяных паров общему давлению в газовой фазе;
- тонкое распыливание и равномерное распределение воды по сечению колонки деаэратора;
- постоянное давление греющего пара;
- постоянная нагрузка деаэратора по обрабатываемой воде;
- достаточное время для выделения из воды газов, определяемое правильным выбором геометрических размеров колонки;
- величина выпара должна поддерживаться на уровне 2...3 кг/т обрабатываемой воды;
- постоянный расход пара на барботаж.

На АЭС в отличие от ТЭС термической дегазации подвергается не только конденсат турбин и питательная вода парогенераторов, но и добавочная вода (дистиллят) после очистки радиоактивных сточных вод в основном для удаления углекислого газа и радиоактивных благородных газов.

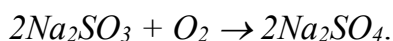
6.3. Химические методы дегазации воды

Традиционные массообменные процессы удаления растворенных в воде газов являются энергоемкими и позволяют удалять их лишь до определенного предела, который может быть недостаточным по условиям использования воды, поэтому в теплоэнергетике повсеместно используют и химические методы, которые можно разделить на две группы:

- методы связывания газов путем ввода специальных реагентов.
- методы связывания газов путем пропуска воды через материалы, реагирующие с этими газами.

Для связывания растворенного в воде кислорода нашли применение сульфит натрия (Na_2SO_3), гидразин-сульфат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), гидразин-гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Для удаления из воды свободной углекислоты используют щелочные реагенты: едкий натр (NaOH), тринатрийфосфат (Na_3PO_4) и аммиак (NH_3).

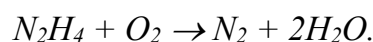
Для котлов с рабочим давлением до 4,5...5,5 МПа и подпиточной воды тепловых сетей обескислороживание питательной воды производят сульфитом натрия. При дозировании сульфита натрия в обрабатываемую воду происходит его окисление растворенным в воде кислородом по реакции



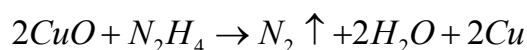
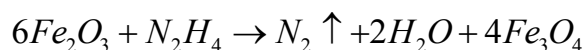
Реакция протекает достаточно быстро при температуре воды не менее 80 °С и $\text{pH} \leq 8$, но при этом происходит некоторое увеличение солесодержания питательной воды. Ввод раствора сульфита натрия должен быть точным, непрерывным, автоматическим. При температуре выше 275 °С (давление насыщения 6 МПа) сульфит натрия

разлагается, поэтому он может использоваться для обескислороживания воды котлов с рабочим давлением до 5,5 МПа, испарителей, подпиточной воды теплосетей.

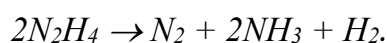
Для прямоточных котлов и котлов барабанного типа высоких и сверхвысоких параметров для обескислороживания питательной воды применяют гидразин-гидрат. Гидразин взаимодействует с растворенным кислородом по формальной реакции, не повышая солесодержания воды:



Скорость реакции зависит от температуры, рН среды, избытка гидразина. Так при $t=105\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9,0\ldots 9,5$ и избытке гидразина реакция протекает в течение нескольких секунд. Чаще всего гидразин дозируют в питательную воду с избытком в расчете на то, что он расходуется также на восстановление оксидов металла, появившихся в питательном тракте в результате коррозионных процессов, восстанавливая их до металла или низших окислов:

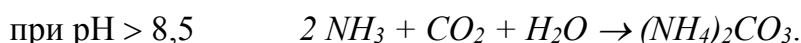
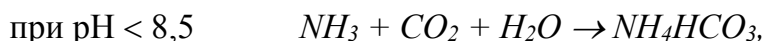


В результате этих реакций в 10÷20 раз снижается интенсивность железоокисных отложений на поверхностях нагрева котла. Избыток гидразина, не вступивший в реакцию, в котловой воде разлагается, образуя аммиак, азот и водород по реакции:



То есть, при разложении избытков гидразина коррозионноопасных соединений не образуется. Однако необходимо помнить, что гидразин является веществом токсичным. Его пары вызывают раздражение дыхательных путей, органов зрения, растворы плохо действуют на кожный покров. При обращении с ним необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Для связывания остатков свободной угольной кислоты CO_2 после деаэратора и поддержания величины рН согласно ПТЭ, применяют ввод в питательную воду щелочных реагентов (аммиак, едкий натр, тринатрийфосфат). Для прямоточных парогенераторов используют в основном аммиак. Дозировка аммиака зависит от содержания в воде CO_2 , а образование бикарбоната или карбоната аммония от показателя рН:



Аммиак в виде 1 – 5 % раствора с помощью насосов-дозаторов непрерывно вводят в теплоноситель перед питательным насосом.

В последнее время в РБ, России и за рубежом проводятся работы по поиску новых способов удаления из воды газов. Несомненный интерес представляет метод каталитического восстановления кислорода водородом с образованием воды, путем пропуска воды через ионообменную смолу, содержащую палладий. Первая промышленная установка каталитического удаления из воды кислорода была пущена в эксплуатацию в 1972 г. в Германии.

Технический процесс сводится к простому фильтрованию воды через фильтр, заполненный специальным зернистым материалом. Для загрузки предложено использовать ионообменный материал, содержащий в качестве катализатора палладий, присоединенный к полимерной цепи.

К достоинствам метода относится следующее:

1. в ходе реакции кислорода и водорода ионит не меняет своего состояния и не привносит в раствор побочных продуктов;
2. продуктом реакции является вода;
3. процесс экологически чистый и непрерывный, не требует периодического восстановления свойств катализатора;
4. наличие минеральных солей не влияет на эффективность процесса;
5. процесс осуществляется в достаточно широком интервале температур (до 40 °С) без снижения эффективности;
6. капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с энергоемким методом вакуумного деаэрирования на 60 – 70 % ниже.

Особенностью метода обескислороживания с применением катализатора является так же то, что затрачиваемый водород может поступать как из обрабатываемой воды (предварительно в ней растворенный), так из катализатора (растворенный в катализаторе).

К недостаткам метода можно отнести высокую стоимость ионообменного материала, содержащего палладий, необходимость в источнике водорода, а так же то, что локализация активного металла в приповерхностном слое гранул анионита может привести к его потерям в результате истирания катализатора при длительной эксплуатации.

В институте физико-органической химии НАН Беларуси ведутся активные работы по созданию принципиально новой формы палладийсодержащего катализатора на основе волокнистого ионита гелевой структуры. Волокнистая форма катализатора позволяет значительно снизить потери активного металла по сравнению с гранулированным катализатором, который, как было указано выше в большей степени подвергается истиранию. Разработана также принципиально новая конструкция технологического модуля (каталитического реактора). Его отличительной особенностью является радиальный ввод очищаемой воды через небольшой по толщине фильтрующий слой волокнистого палладия содержащего катализатор, что позволяет снизить гидравлическое сопротивление зоны реакции до 0,03...0,05 МПа. Работы по совершенствованию технологии продолжаются.

Метод обескислороживания воды с применением катализатора представляет несомненный интерес для совершенствования водно-химических режимов теплоэнергетического оборудования, особенно при температуре теплоносителя ниже 40°С.

ГЛАВА VII. СИСТЕМЫ СПЕЦВОДООЧИСТОК ЭНЕРГООБЛОКОВ С РЕАКТОРАМИ ВВЭР

Все жидкие радиоактивные отходы АЭС разбиты на четыре группы:

- группа I – бессолевые воды организованных протечек, воды взрыхления ионитовых фильтров;
- группа II – трапные воды;
- группа III – солевые отходы, в которые входят воды регенерации, регенерационные растворы, воды лабораторий;
- группа IV — прочие отходы.

Разделение жидких радиоактивных отходов в соответствии с указанными группами необходимо для того, чтобы сократить масштабы энергоемкого выпаривания, заменив его ионным обменом или обратным осмосом, предотвратить загрязнение всех видов жидких радиоактивных отходов пенообразующими веществами и отравление сорбентов при ионировании.

Существует тенденция к уменьшению числа групп жидких радиоактивных отходов. При этом их делят на две группы: группа I – смешанные жидкие радиоактивные отходы (трапные воды, регенерационные растворы, дезактивационные растворы); группа II – малосолевые отходы, содержащие детергенты, и воды спецпрачечных и душевых.

Назначение систем обращения с жидкими радиоактивными отходами заключается в локализации, переработке и отверждении ЖРО для последующего их длительного хранения (захоронения), т.е. в целях окончательного удаления из окружающей среды. Каждому типу энергоблока присуща своя специфика обращения с жидкими радиоактивными отходами.

При эксплуатации энергоблока с реактором ВВЭР для переработки ЖРО предусмотрена система, включающая в себя семь видов специальной водоочистки. Часть системы СВО относится к установкам реакторного отделения (СВО-1 и СВО-2), а часть – к установкам спецкорпуса (СВО-3, СВО-4, СВО-5, СВО-6 и СВО-7).

7.1 Система СВО-1

Система байпасной очистки теплоносителя первого контура СВО-1 предназначена для очистки теплоносителя от дисперсных продуктов коррозии конструкционных материалов и является системой нормальной эксплуатации. К основному оборудованию системы СВО-1 предъявляются требования по I-й категории сейсмостойкости. Система работает при температуре и давлении первого контура. Фильтры включаются в работу вместе с главными циркуляционными насосами и работают непрерывно. Отключение фильтров проводится только при остановке главного циркуляционного насоса (ГЦН). Основное оборудование и арматура системы СВО-1 расположены в герметичной оболочке энергоблока. Они рассчитаны на аварийные параметры, возникающие в герметичной оболочке при авариях с разуплотнением трубопроводов пер-

вого контура, и должны сохранять при этом свою работоспособность. Система функционирует во всех режимах эксплуатации блока, в том числе и при переходных. При нарушениях нормальной эксплуатации и авариях система СВО-1 отключается.

В состав системы (рисунок 7.1) входят: четыре механических высокотемпературных фильтра, загруженных высокотемпературным сорбентом, четыре фильтра-ловушки и фильтр-контейнер.

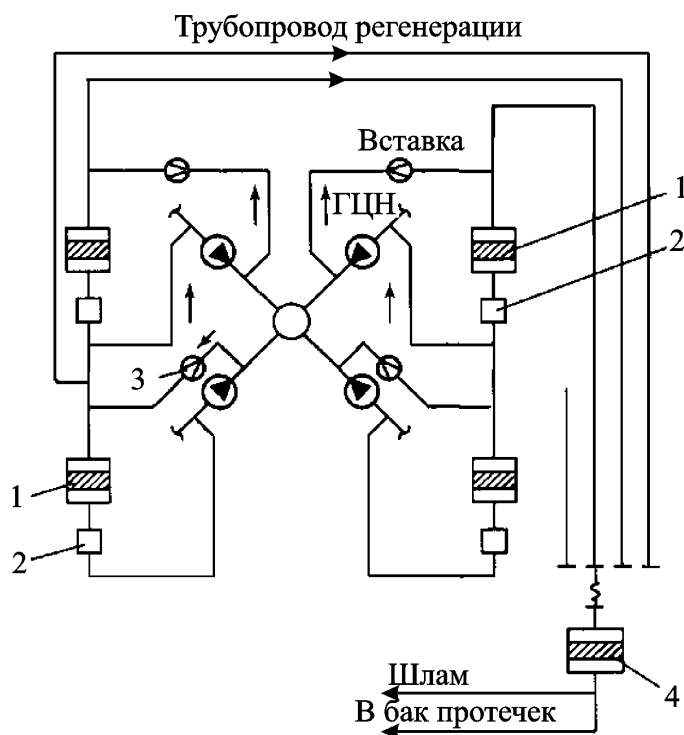


Рисунок 7.1 – Система СВО-1:

- 1 - механические фильтры; 2 - фильтры-ловушки; 3 - ограничитель течи (дрозсель);
4 - фильтр-контейнер

нового потока теплоносителя установлен дроссель, главное назначение которого - ограничить течь теплоносителя при разрыве трубопровода.

При ревизии или ремонте высокотемпературного фильтра, находящийся в нем сорбент с помощью специального устройства перегружается в фильтр-контейнер, а затем, после промывки и дезактивации, загружается обратно в высокотемпературный фильтр.

Характеристики фильтров системы СВО-1 приведены ниже:

Фильтр механический высокотемпературный

Диаметр аппарата (условный), мм	1000
Рабочее давление, МПа	16,0
Рабочая температура, °С	290
Максимальная производительность, т/ч	100
Максимальная высота фильтрующей загрузки, мм	820
Материал	Сталь 08X18H1T

Система СВО-1 состоит из двух подсистем: подсистемы основного потока (ее назначение очистка теплоносителя) и подсистемы вспомогательных трубопроводов и фильтра-контейнера (для возможности выполнять регенерацию и дезактивацию механических высокотемпературных фильтров).

Теплоноситель в количестве 100 т/ч поступает на высокотемпературные фильтры, установленные на байпасе каждого ГЦН. Мелкодисперсные продукты коррозии задерживаются сорбентом фильтров, и очищенный от взвесей теплоноситель подается в фильтры-ловушки, которые предотвращают вынос сорбента. На трубопроводе основного потока теплоносителя установлен дроссель, главное назначение которого - ограничить течь теплоносителя при разрыве трубопровода.

Фильтр-ловушка

Диаметр аппарата (условный), мм	300
Рабочее давление, МПа	16,0
Рабочая температура, °С	290
Максимальная производительность, т/ч	100
Материал	Сталь 08X18Н10Т

7.2 Система СВО-2

Система СВО-2 предназначена для очистки теплоносителя в ходе всех операций, связанных с изменением концентрации борной кислоты в первом контуре, для снижения активности или концентрации хлоридов в теплоносителе при разогреве первого контура во время пуска, а также для очистки организованных протечек контура в период нормальной эксплуатации.

Протечки от насоса организованных протечек и продувочная вода от петель главного циркуляционного контура (рисунок 7.2) поступают на две нитки фильтров, включающие в себя Н-катионитовые, К-, Li-, Na-катионитовые, BO_3 -катионитовые фильтры и ловушки зернистых материалов. Очищенная от примесей в ионной форме вода через ловушку зернистых материалов направляется в деаэратор подпитки.

Для каждого энергоблока с реактором ВВЭР-1000 предусматривается одна установка СВО-2. Объем фильтрующего слоя в фильтрах составляет 1,2 м³, среднее время работы фильтра — 1400 ч.

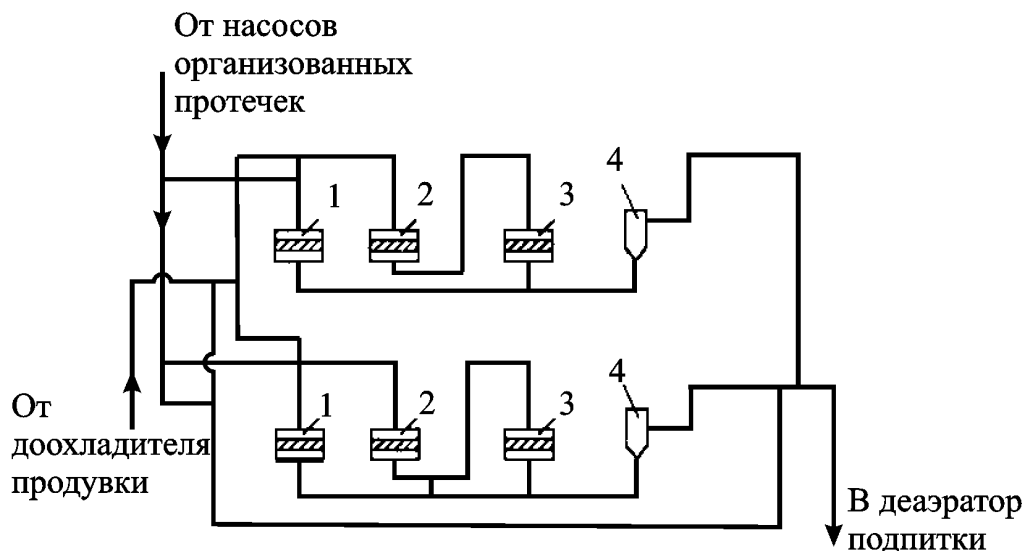


Рисунок 7.2 – Система СВО-2:

1 - Н-катионитовые фильтры; 2 – К-, Li-, Na-катионитовые фильтры; 3 - BO_3 -катионитовые фильтры; 4 - фильтры-ловушки

Таблица 7.1. Степень осаждения радионуклидов в фильтрах системы СВО-2

Радиоактивный изотоп	Степень осаждения, %, в фильтрах		Суммарная степень
	катионитовом	анионитовом	осаждения, %
Иод, бром	—	99	99
Барий, стронций	99,8	—	99,8
Лантан, ниобий, цирконий, молибден, хром, марганец, железо, кобальт	50	25	75
Натрий, рубидий	99	—	99
Цезий	90	—	90

Система СВО-2 размещается в реакторном отделении. Арматура, установленная на трубопроводах системы, располагается в смежном боксе, дистанционные приводы арматуры выводятся в помещение их обслуживания (или управление арматурой осуществляется дистанционно с блочного щита). Установка СВО-2 имеет системы технологического и радиационного контроля, автоматического регулирования, дистанционного управления и технологической сигнализации.

Нормальный процесс фильтрования проводится до перепада давления на фильтрах, превышающего 0,4 МПа. Катионит выводится на регенерацию по проскоку иона Na^+ , а анионит – по проскоку иона Cl^- , а также по эффективности очистки среды от радионуклидов йода. При исчерпании обменной емкости смола выгружается из фильтра методом пневмогидравлического выдавливания с помощью сжатого воздуха. Эффективность фильтров СВО-2 приведена в таблице 7.1.

7.3 Система СВО-3

Система СВО-3 предназначена для очистки трапных вод: неорганизованных протечек объектов реакторного отделения и технического водоснабжения; вод дезактивации; регенерационных вод (после регенерации и взрыхления ионообменных фильтров всех видов спецводоочистки); возвратных вод узла хранения ЖРО; вод с повышенным уровнем активности из контрольных баков установок СВО-4, СВО-5, СВО-6, СВО-7.

Система СВО-3 имеет связь со следующими системами: очистки воды топливного бассейна; промконтура охлаждения потребителей; отверждения ЖРО; промежуточного хранения отработанных сорбентов; воды собственных нужд; сбора неорганизованных протечек гермообъема; сбора дренажей; пара собственных нужд; газовых сдувок; сбора и возврата конденсата; очистки продувочной воды парогенераторов; сжатого воздуха; приготовления химических реагентов.

В установке СВО-3 используются методы выпаривания, дегазации, механической фильтрации и ионного обмена (рисунок 7.3). Из приемных баков спецканализации 1 и бака-отстойника 2 воды спецканализации и дренажные воды подаются насосами в

фильтры предочистки 8 и далее в баки трапных вод 6, после чего насосами направляются в испаритель 4 и доупариватель 5, где выпариваются до концентрации солей в кубовом остатке 200 г/л. Кубовый остаток (в объеме менее 1 м³) подается в хранилище кубового остатка (затем на установку глубокого выпаривания и далее на отверждение). Пар из испарителя 4 поступает в конденсатор-дегазатор 3, конденсируется, и конденсат подается насосами на дополнительную очистку в систему угольных 10 и ионообменных 12 фильтров, после чего через фильтр-ловушку 9 поступает в контрольные баки 7 и далее в баки собственных нужд или систему подпитки первого контура.

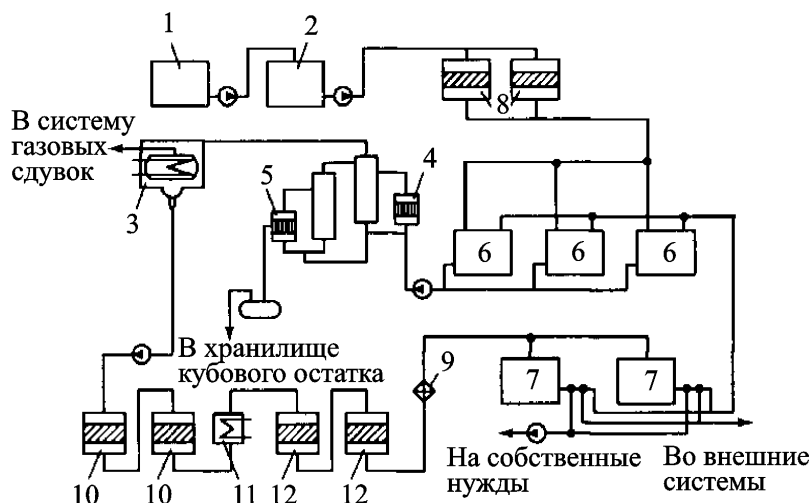


Рисунок 7.3 – Система СВО-3:

- 1 - бак спецканализации; 2 - бак-отстойник; 3 - конденсатор-дегазатор; 4 - испаритель; 5 - доупариватель; 6 - баки трапных вод; 7 - контрольные баки; 8 - механические фильтры; 9 - фильтр-ловушка; 10 - угольные фильтры; 11 - охладитель; 12 - ионообменные фильтры

Суммарная степень осаждения радионуклидов в фильтрах составляет: по йоду и бромю – 0,99; по стронцию, барию, цезию, натрию – 0,9; по продуктам коррозии – 0,8.

Обычно в проекте АЭС предусматриваются две рабочие выпарные установки на четыре энергоблока с реактором ВВЭР-1000. Производительность каждой выпарной установки по дистилляту составляет 6,1 т/ч. Общий объем потоков, направляемых в систему очистки трапных вод СВО-3 (в среднем в расчете на один

энергоблок с реактором ВВЭР-1000), составляет 18 800 т/год.

Удельная активность кубового остатка СВО-3, направляемого на отверждение, может оцениваться, исходя из следующих исходных данных: коэффициент осветления в баке-отстойнике по продуктам коррозии составляет примерно 0,5; эффективность очистки по продуктам коррозии в механических фильтрах – 0,5; степень выпаривания в выпарном аппарате – 100; коэффициент очистки в выпарном аппарате – $5 \cdot 10^6$; эффективность очистки в фильтрах доочистки дистиллята по йоду – 0,99, по продуктам коррозии – 0,8, по радиоизотопам – 0,9. Значения удельной активности кубового остатка после СВО-3 приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2. Значения удельной активности кубового остатка после СВО-3

Радио- нуклид	Удельная активность, Бк/л	Радио- нуклид	Удельная активность, Бк/л
^3H	$1,2 \cdot 10^7$	^{134}J	$1,4 \cdot 10^7$
^{89}Sr	$5,3 \cdot 10^6$	^{135}J	$3,7 \cdot 10^8$
^{90}Sr	$6,3 \cdot 10^4$	^{137}Cs	$9,7 \cdot 10^7$
^{91}Sr	$6,5 \cdot 10^6$	^{51}Cr	$4,3 \cdot 10^6$
^{92}Sr	$2,9 \cdot 10^6$	^{54}Mn	$2,2 \cdot 10^6$
^{99}Mo	$4,4 \cdot 10^7$	^{59}Fe	$1,1 \cdot 10^5$
^{103}Ru	$4,0 \cdot 10^6$	^{58}Co	$7,9 \cdot 10^5$
^{106}Ru	$8,6 \cdot 10^6$	^{60}Co	$2,5 \cdot 10^6$
^{131}I	$2,5 \cdot 10^9$	^{93}Zr	$3,6 \cdot 10^6$
^{132}Te	$2,4 \cdot 10^7$	^{95}Nb	$2,9 \cdot 10^7$
^{133}I	$3,1 \cdot 10^9$		

Кубовый остаток направляется в емкость и далее на дополнительное выпаривание или установку битумирования или цементирования.

7.4 Система СВО-4

Система СВО-4 предназначена для очистки вод бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива и вод баков аварийного запаса раствора борной кислоты. Предусмотрена одна установка СВО-4 на два энергоблока с реактором ВВЭР-1000. Принципиальная схема СВО-4 представлена на рисунок 7.4.

Необходимость очистки воды бассейнов выдержки отработавшего топлива обусловлена требованием обеспечения необходимого водно-химического режима в бассейнах, в том числе требованием достаточной прозрачности воды для выполнения транспортно-технологических операций с тепловыделяющими сборками.

Установка работает периодически.

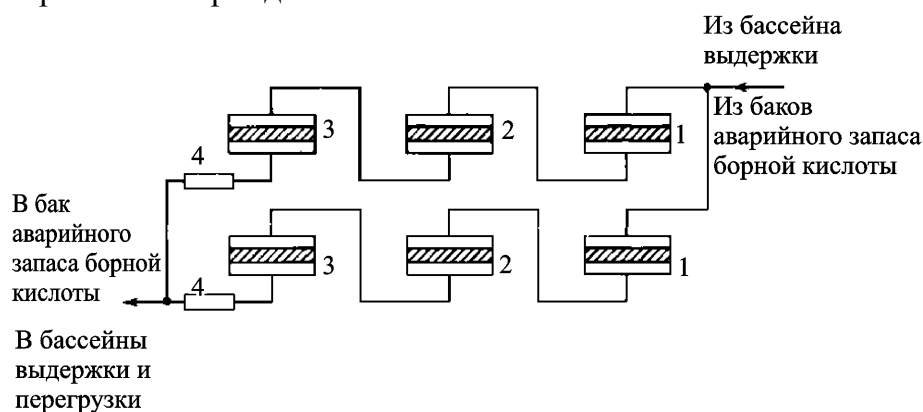


Рисунок 7.4 – Система СВО-4:

1 – механические фильтры; 2 – Н-катионитовые фильтры; 3 – анионитовые фильтры; 4 – фильтры-ловушки

Очистка воды осуществляется фильтрованием в механическом, Н-катионитовом и анионитовом фильтрах. Очищенная вода поступает в бассейны выдержки или в баки слива вод бассейна перегрузки, откуда насосами подается на заполнение бассейнов перегрузки.

Система СВО-4 обеспечивает замкнутый цикл водооборота с поддержанием требуемого водно-химического режима в бассейне выдержки, емкостях аварийного запаса борной кислоты, баке слива теплоносителя первого контура.

Фильтры расположены в защитных боксах. Вся «грязная» арматура вынесена в специальные камеры и обслуживается дистанционно. Процесс фильтрования в механических фильтрах проводится до перепада давления на них свыше 0,4 МПа.

Система СВО-4 связана с системами: переработки борсодержащих вод; переработки трапных вод; промежуточного хранения отработанных сорбентов; вод собственных нужд; сжатого воздуха; приготовления химических реагентов. Фильтры СВО-4 работают при давлении 1 МПа и рабочей температуре 50 °С. Регенерация их выполняется растворами перманганата калия, азотной кислоты и едкого кали. В случае максимальной проектной аварии предполагается использование системы СВО-4 для очистки вод аварийного залива активной зоны. Фильтры выгружаются в емкость промежуточного узла хранения ЖРО.

Суммарная степень осаждения нуклида йода, обеспечиваемая системой СВО-4, составляет 0,99, нуклидов бария, стронция, цезия – 0,9, а продуктов коррозии – 0,8.

7.5 Система СВО-5

Система СВО-5 используется для очистки продувочных и дренажных вод парогенераторов. Ее функцией является поддержание требуемого водно-химического режима второго контура энергоблока по продуктам коррозии и растворенным примесям. Система СВО-5 представлена на рисунок 7.5.

Система работает на постоянном режиме. Предусмотрена одна рабочая установка на энергоблок. Резервная установка требуется, если АЭС многоблочная.

Система СВО-5 имеет связь с системами: продувки парогенераторов; чистого конденсата; очистки трапных вод; промежуточного контура охлаждения потребителей; питательной воды; сжатого воздуха, приготовления химических реагентов.

Установка СВО-5 работает с расходом 10–52 т/ч. Продувочные и дренажные воды парогенераторов, пройдя теплообменник, поступают в систему фильтров, в которых они очищаются от продуктов коррозии, примесей в ионной форме и обессоливаются. Очищенная вода направляется во второй контур.

Суммарная степень осаждения нуклидов йода в фильтрах СВО-5 составляет 0,99, нуклидов стронция, бария и цезия – 0,9, а продуктов коррозии – 0,8. Расчетное значение удельной активности воды после СВО-5 (в баке очищенной воды) составляет 96 Бк/л. Расчетное время накопления активности для механического фильтра равно 1440 ч, для ионообменных фильтров – 1090 ч.

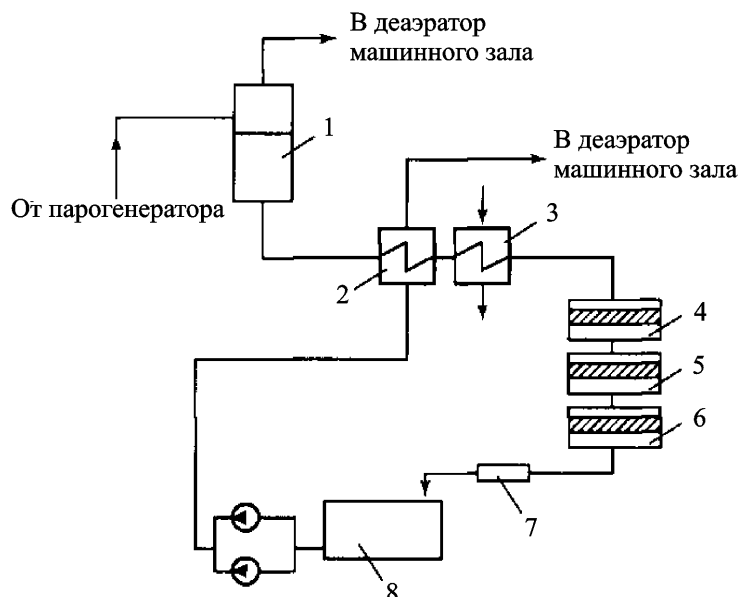


Рисунок 7.5 – Система СВО-5:

1 – расширитель продувки; 2 – регенеративный теплообменник продувки; 3 – доохладитель, 4 – механический фильтр; 5 – катионитовый фильтр; 6 – анионитовый фильтр; 7 – фильтр-ловушка; 8 – бак очищенной воды

В проекте энергоблоков нового поколения с реакторами ВВЭР-640 реализуется система очистки продувочной воды парогенераторов с использованием выпарной установки, которая выполняется однокорпусной и является одновременно расширителем и испарителем. Концентрат солей выпарного аппарата поступает в систему переработки трапных вод, а затем на отверждение.

7.6 Система СВО-6

Система СВО-6 предназначена для сбора и переработки борсодержащих вод. При этом используется метод выпаривания с получением борного концентрата и чистого конденсата. Обеспечивается очистка как борного концентрата из баков его запаса, так и свежеприготовленного борного концентрата. Кроме процесса выпаривания используются процессы дегазации, механической фильтрации и ионного обмена (рисунок 7.6).

В результате переработки борсодержащей воды получают дистиллят и очищенный борный концентрат. Дистиллят направляется на подпитку первого контура, а очищенный борный концентрат – в баки запаса концентрата.

Производительность установки составляет 12 т/ч по дистилляту и до 3 м³/ч по борному концентрату (при концентрации бора 40 г/л). Схема рассчитана на максимальный разовый сброс в баки до 1000 м³ борсодержащей воды.

Система СВО-6 имеет связи с системами очистки воды бассейна выдержки, хранения подпиточной воды первого контура и борного концентрата, переработки трапных вод, переработки борсодержащих дренажей; продувки-подпитки первого контура, очистки радиоактивных газов, промежуточного хранения отработанных сорбентов, воды собственных нужд, пара собственных нужд, сбора и возврата конденсата,

сжатого воздуха, приготовления химических реагентов. Баковое хозяйство системы размещается в герметичных боксах, облицованных сталью. Аппаратура системы СВО-6 управляется дистанционно и располагается также в герметичных боксах.

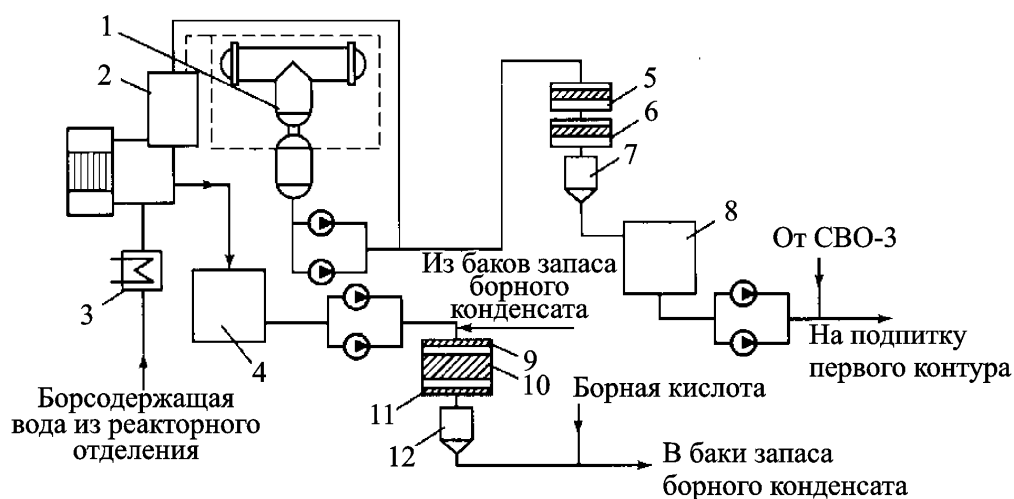


Рисунок 7.6. Система СВО-6:

1 - конденсатор-дегазатор; 2 - испаритель; 5 - подогреватель; 4 - бак «грязного» борного концентрата; 5, 10 - Н-катионитовые фильтры; 6 - ОН-анионитовый фильтр; 7, 12 - фильтры-ловушки; 8 - контрольный бак; 9 - механический фильтр; 11 - анионитовый фильтр

Борсодержащие воды подаются в выпарной аппарат через подогреватель 3. В аппарате поддерживается постоянный уровень за счет перелива избыточного количества борсодержащей воды в бак «грязного» борного концентрата 4. Выпаренный до концентрации 40 г/л раствор периодически или постоянно (в зависимости от содержания борной кислоты в исходном растворе) сливается из выпарного аппарата также в бак «грязного» борного концентрата. Из бака он насосами направляется на механический 9 и ионообменные (катионитовые и анионитовые) 5, 6, 10, 11 фильтры и далее через ловушку зернистых материалов 12 подается в баки запаса борного концентрата.

В конденсаторе-дегазаторе 1 конденсируется вторичный пар выпарного аппарата и очищается дистиллят от газообразных примесей. Конденсат вторичного пара направляется на ионообменные фильтры и фильтры-ловушки и далее в контрольные баки.

Выпарная установка системы СВО-6 может быть использована в качестве резервной для выпаривания трапных вод.

Начальная концентрация борной кислоты в перерабатываемой воде принимается равной 1 г/л при удельной активности $2,8 \cdot 10^4$ Бк/см³. Удельная активность борного концентрата в выпарном аппарате при содержании в концентрате 40 г/л борной кислоты составляет $3,3 \cdot 10^3$ Бк/см³.

7.7 Система СВО-7

Система СВО-7 предназначена для очистки вод спецпрачечной и душевых, а также вод из баков дозиметрического контроля в случае неудовлетворительных контрольных радиохимических показателей. Используются процессы механической фильтрации, выпаривания, конденсации, дегазации и ионного обмена. Схема системы СВО-7 представлена на рисунке 7.7.

Перерабатываемые воды спецпрачечной, а также сливы из раковин спецводоочисток, лабораторий, душевых, мастерских поступают в баки дозиметрического контроля 3, откуда подаются на механические фильтры предварительной очистки 1. Очищенная вода накапливается в приемном баке 2 и направляется в систему испаритель 4 - доупариватель 5, а далее в конденсатор-дегазатор 6. Дистиллят после конденсатора-дегазатора поступает на ионообменные фильтры доочистки 7 и далее (через фильтр-ловушку 8) в контрольные баки 9. Имеется возможность направить дистиллят из контрольных баков на доочистку в систему СВО-3. Кубовый остаток накапливается в специальных емкостях и направляется на установку глубокого выпаривания, а далее на отверждение.

Удельная активность вод спецпрачечной составляет $0,37\text{--}3,7 \text{ Бк/см}^3$. В этих водах имеются изотопы, присутствующие в продуктах коррозии, и долгоживущие изотопы продуктов деления (таблица 7.3).

Активность смолы фильтров предварительной очистки определяется следующими исходными данными: расход сточных вод спецпрачечной, подаваемых на фильтры, – $8 \text{ м}^3/\text{ч}$; степень осаждения радионуклидов на фильтрах по стронцию, рутению и цезию – 0,1, по продуктам коррозии – 0,5.

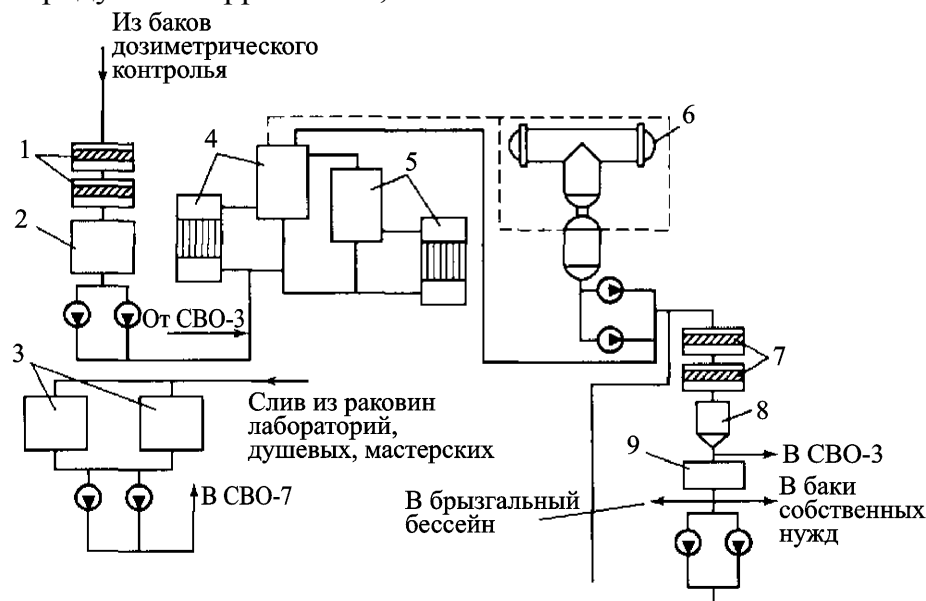


Рисунок 7.7 – Система СВО-7:

- 1 – фильтры предварительной очистки; 2 – приемный бак; 3 – баки дозиметрического контроля; 4 – испаритель; 5 – доупариватель; 6 – конденсатор-дегазатор; 7 – фильтры доочистки дистиллята; 8 – фильтр-ловушка; 9 – контрольный бак

Таблица 7.3. Удельная активность вод спецпрачечной по основным долгоживущим радионуклидам

Радионуклид	Период полураспада T1/2	Удельная активность вод спецпрачечной	
		Бк/см ³	Ки/л
⁵¹ Cr	27,7 сут	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-9}$
⁵⁴ Mn	312 сут	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$4,85 \cdot 10^{-9}$
⁵⁵ Fe	2,72 года	1,24	$3,35 \cdot 10^{-8}$
⁵⁸ Co	70,8 сут	$6,11 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$
⁵⁹ Fe	45 сут	$7,47 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$
⁶⁰ Co	5,27 года	$3,70 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
¹⁰⁶ Ru	368 сут	$4,07 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
⁹⁰ Sr	28,6 года	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-9}$
¹³⁴ Cs	2,2 года	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$
¹³⁷ Cs	30,2 года	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$2,70 \cdot 10^{-8}$
Сумма	—	3,70	$1,00 \cdot 10^{-7}$

Вода из контрольных баков установки СВО-7 (значения удельной активности приведены в таблица 7.4) поступает в баки собственных нужд энергоблока.

На рисунок 7.8 представлена общая схема систем спецводоочисток для энергоблока с реактором ВВЭР-1000, иллюстрирующая особенности включения всех видов СВО и связи между ними. Из рисунка видно, что на установку СВО-2 25 помимо организационных протечек поступает вода первого контура с определенным расходом в целях вывода из реактора борной кислоты. Очищенная вода дегазируется в деаэраторе подпитки 24 и возвращается в контур. Часть воды из деаэратора 24 сливается в бак борсодержащей воды 10, откуда вода направляется на СВО-3. Сюда одновременно могут поступать дезактивационные, обмывочные воды, воды неорганизованных протечек первого контура. Очищенная в установке СВО-3 вода направляется в бак чистого конденсата 18, в котором поддерживается неснижаемый запас воды, используемой для подпитки первого контура и собственных нужд.

Установка СВО-4 20 работает по байпасной схеме, в ней очищаются воды бассейна выдержки и баков аварийного запаса бора. В установке СВО-5 8 очищаются продувочные и дренажные воды парогенераторов; очищенная вода направляется в бак 9, а затем в деаэратор 23 и далее во второй контур.

Кубовый остаток выпарных аппаратов СВО-3, содержащий загрязненный борный концентрат, подается на установку СВО-6 72 в целях регенерации борной кислоты. Очищенный борный концентрат накапливается в баке 17 и поступает на всас подпиточных насосов 26.

В установке СВО-7 15 перерабатываются воды спецпрачечных. В случае необходимости она может быть резервной для СВО-3.

Анализ общей схемы спецводоочистки (рисунок 7.8) показывает, что для энергоблока с реактором ВВЭР-1000 имеются четыре замкнутых контура сбора и перера-

ботки первичных ЖРО: продувочных и дренажных вод парогенераторов; вод организованных протечек; борсодержащих вод и трапных вод (в том числе вод спецпрачевой).

Таблица 7.4 – Удельная активность воды контрольных баков установки СВО-7

Радионуклид	Удельная активность		Радионуклид	Удельная активность	
	Бк/см ³	Ки/л		Бк/см ³	Ки/л
⁵¹ Cr	$6,73 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-15}$	⁹⁰ Sr	$9,99 \cdot 10^{-9}$	$2,70 \cdot 10^{-16}$
⁵⁴ Mn	$3,60 \cdot 10^{-8}$	$9,72 \cdot 10^{-16}$	¹⁰⁶ Ru	$8,14 \cdot 10^{-8}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$
⁵⁵ Fe	$2,49 \cdot 10^{-7}$	$6,72 \cdot 10^{-15}$	³⁴ Cs	$7,33 \cdot 10^{-9}$	$1,98 \cdot 10^{-16}$
⁵⁸ Co	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$3,32 \cdot 10^{-16}$	³⁷ Cs	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$4,86 \cdot 10^{-15}$
⁵⁹ Fe	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$4,04 \cdot 10^{-17}$	Сумма	$7,18 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-14}$
⁶⁰ Co	$7,40 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-15}$			

Перспективным методом очистки жидких радиоактивных отходов является применение ионоселективных сорбентов, т.е. сорбентов, селективных к отдельным радионуклидам. Основной вклад в объем отходов вносят неактивные соли, присутствующие в трапных водах. При этом активность отходов определяется активностью примесей, концентрация которых (в основном цезия и кобальта) очень мала. Сорбентом в небольшом объеме достаточно прочно фиксируются радионуклиды, и он обладает высокой радиационной стойкостью.

При разработке технологических решений, направленных на минимизацию накопления жидких радиоактивных отходов, для очистки трапных вод нашел применение ионоселективный сорбент - никельжелезосинеродистый на алюмосиликате.

Кроме ионоселективного сорбента никельжелезосинеродистый были исследованы сорбенты «Термоксид-3», которые имеют высокую степень селективности к ряду радионуклидов, а также достаточно высокую радиационную, термическую и химическую стойкость в водных растворах.

Применение селективных сорбентов позволяет получить максимальное сокращение объема радиоактивных отходов (в 100 раз и более) на стадии их кондиционирования. Эффект сокращения тем более заметен, чем ниже удельная активность жидких радиоактивных отходов, выше их солесодержание и меньше в них содержание масел (при желательном значении pH < 10).

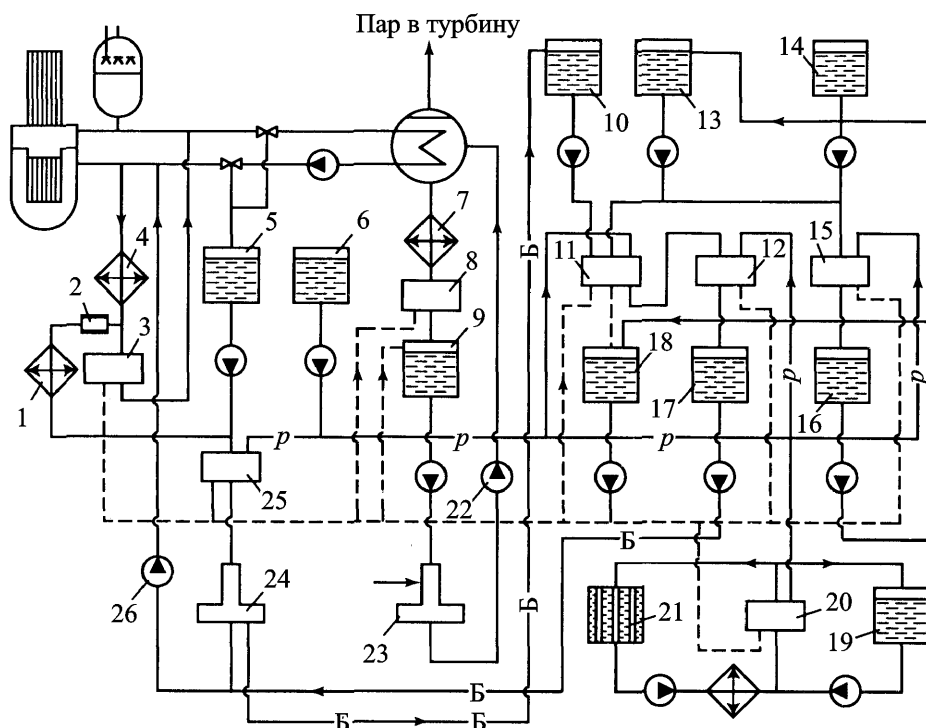


Рисунок 7.8 – Общая схема систем спецводоочисток для энергоблока с реактором ВВЭР-1000:

— — — - чистый конденсат; – р – - регенерационные растворы; – Б – - борсодержащая вода и концентрат; 1 - охладитель организованных протечек первого контура; 2 - дроссель; 3 - установка СВО-1; 4 - охладитель продувочной воды первого контура; 5 - бак организованных протечек; 6 - бак регенерационных растворов; 7 - охладитель продувки парогенераторов; 8 - установка СВО-5; 9 - бак очищенной воды; 10 - бак борсодержащей воды; 11 - установка СВО-3; 12 - установка СВО-6; 13 - бак трапных вод; 14 - бак вод спецпрачечной; 15 - установка СВО-7; 16 - контрольный бак; 17 - очищенный борный концентрат; 18 - бак чистого конденсата; 19 - бак аварийного запаса бора; 20 - установка СВО-4; 21 - бассейн выдержки; 22 - питательный электронасос (ПЭН); 23 - деаэратор подпитки второго контура; 24 - деаэратор подпитки первого контура; 25 установка СВО-2; 26 - подпиточный насос

В качестве конечного продукта при водоочистке энергоблоков, который поступает в хранилище жидких радиоактивных отходов, получают: 1) кубовые остатки; 2) отработанные ионообменные смолы, фильтроперлит и угли из установок СВО и конденсатоочистки; 3) отработавшие дезактивирующие растворы; 4) растворы кислотных промывок оборудования; 5) регенерационные растворы с повышенным содержанием аммиака; 6) водомасляные эмульсии, выделенные из трапных вод.

Схема обработки накопленных жидких радиоактивных отходов энергоблока с реактором ВВЭР представлена на рисунке 7.9. В качестве основных очистных установок в схеме используются две ступени механических насыпных фильтров 15, двухступенчатая выпарная установка 2, 3, конденсатор-дегазатор 4, две ступени обезмасливающих фильтров 5 и две ступени ионитовых фильтров 7, 8.

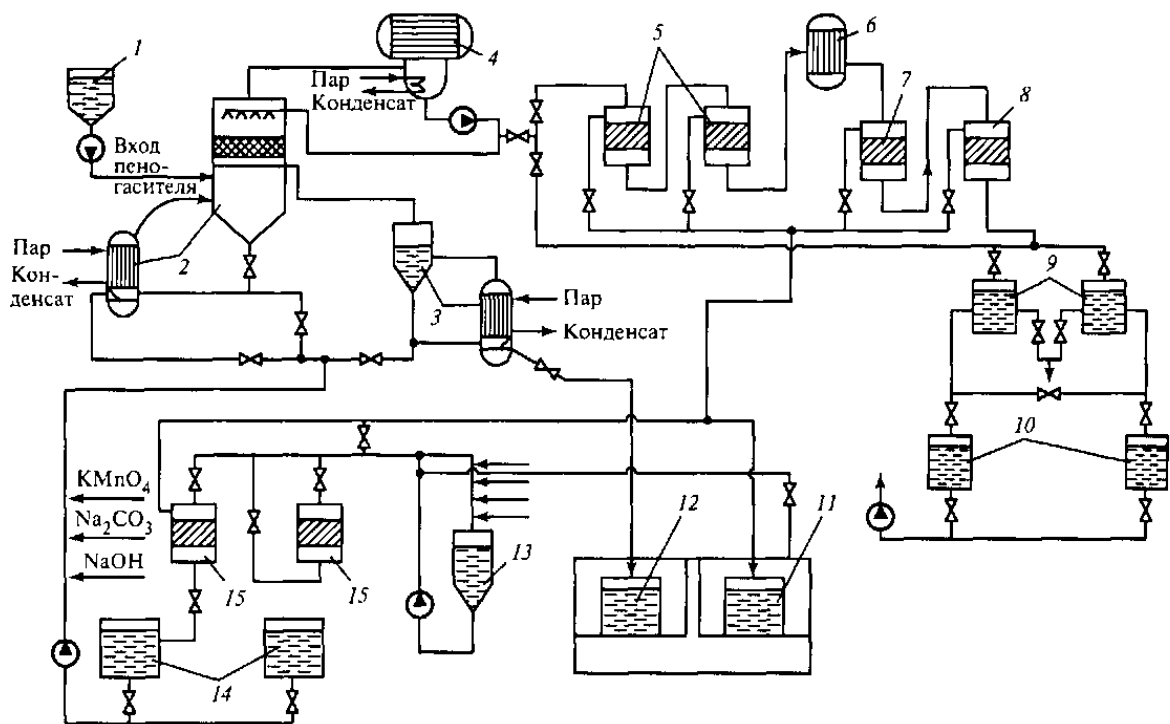


Рисунок 7.9 – Схема обработки жидких радиоактивных отходов энергоблока с реактором ВВЭР:

1- бак с пеногасителем; 2 - выпарной аппарат; 3 - доупариватель; 4 - конденсатор-дегазатор; 5 - обезмасливающие фильтры; 6 - охладитель; 7,8 - ионитовые фильтры; 9 - контрольные баки; 10 - баки чистого конденсата; 11 - бак-отстойник отработавших сорбентов; 12 - бак кубового остатка; 13 - бак-приямок; 14 - баки трапных вод; 15 - механические фильтры

С помощью механических фильтров происходит осветление жидких радиоактивных отходов, а в выпарной установке максимально концентрируются отходы (при сохранении их гомогенности). Процесс осуществляется в щелочной среде ($\text{pH} = 10\text{--}11$), что исключает образование летучего молекулярного йода и карбонатной накипи. Кубовый остаток имеет солесодержание $250\text{--}300$ г/л. Он направляется на хранение или отверждение. Аммиак отгоняется от конденсата противотоком вторичного пара и концентрируется на верхних тарелках конденсатора-дегазатора 4. Затем концентрат аммиака отбирается для повторного использования.

Данная схема была положена в основу проектирования типовой схемы обработки жидких радиоактивных отходов, представленной в виде блок-схемы на рисунке 7.10. Однако исследования показали, что наиболее эффективна очистка жидких радиоактивных отходов, накопленных в хранилищах АЭС, включающая в себя следующие этапы: озонирование (разрушение органических компонентов раствора); осаждение (частичное выделение радионуклидов цезия, кобальта и трансурановых элементов на осадках ферроцианидов); дополнительное осаждение трансурановых элементов; фильтрация в мембранных фильтрах, довыделение цезия на ионоселективных сорбентах.

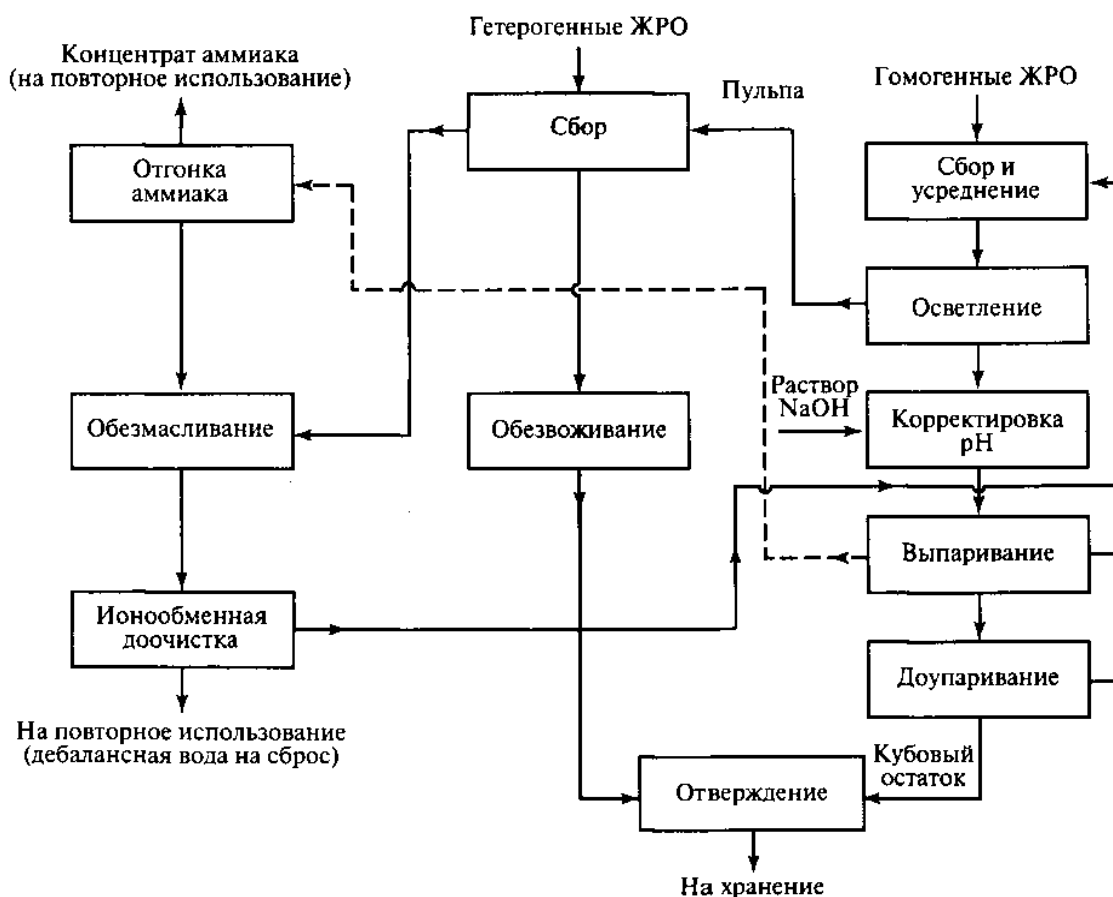


Рисунок 7.10. Блок-схема обработки жидких радиоактивных отходов АЭС:

— - основные потоки; - - - - конденсат

Основными недостатками обращения с жидкими радиоактивными отходами на действующих АЭС являются:

- отсутствие дифференцированного сбора вод с разным химическим составом; потери H_3BO_3 , которые составляют около 50 т/год при общем содержании H_3BO_3 в системе 120 т;
- наличие аммиака в трапных водах (из-за попадания теплоносителя первого контура в трапную воду), что приводит к необходимости относительно частой регенерации фильтров доочистки дистиллята выпарной установки, а значит – к росту объема жидких радиоактивных отходов;
- присутствие масла в трапных водах, что обуславливает его появление в конденсате выпарной установки, а следовательно, исключает возможность повторользования конденсата;
- наличие значительного числа баков, насосов, оборудования, через которые проходят нерадиоактивные химические реагенты, необходимые для регенерации фильтров СВО, дезактивации и поддержания требуемого водно-химического режима теплоносителя первого контура.

Очевидно, что основным принципом уменьшения количества отверждаемых отходов в проектах АЭС с реакторами нового поколения является организация отдельного сбора и переработки жидких радиоактивных отходов в зависимости от химиче-

ского состава и активности. Это в первую очередь относится к организации дифференцированного сбора и переработки стоков (по солесодержанию и активности).

Принципиальная схема обращения с жидкими радиоактивными отходами АЭС с реакторами нового поколения представлена на рисунке 7.11. Дифференцированный сбор стоков в данной схеме обеспечивается тремя видами спецканализации: 1) системой радиационно-загрязненных стоков спецканализации; 2) системой условно «чистых» стоков; 3) системой борсодержащих стоков.

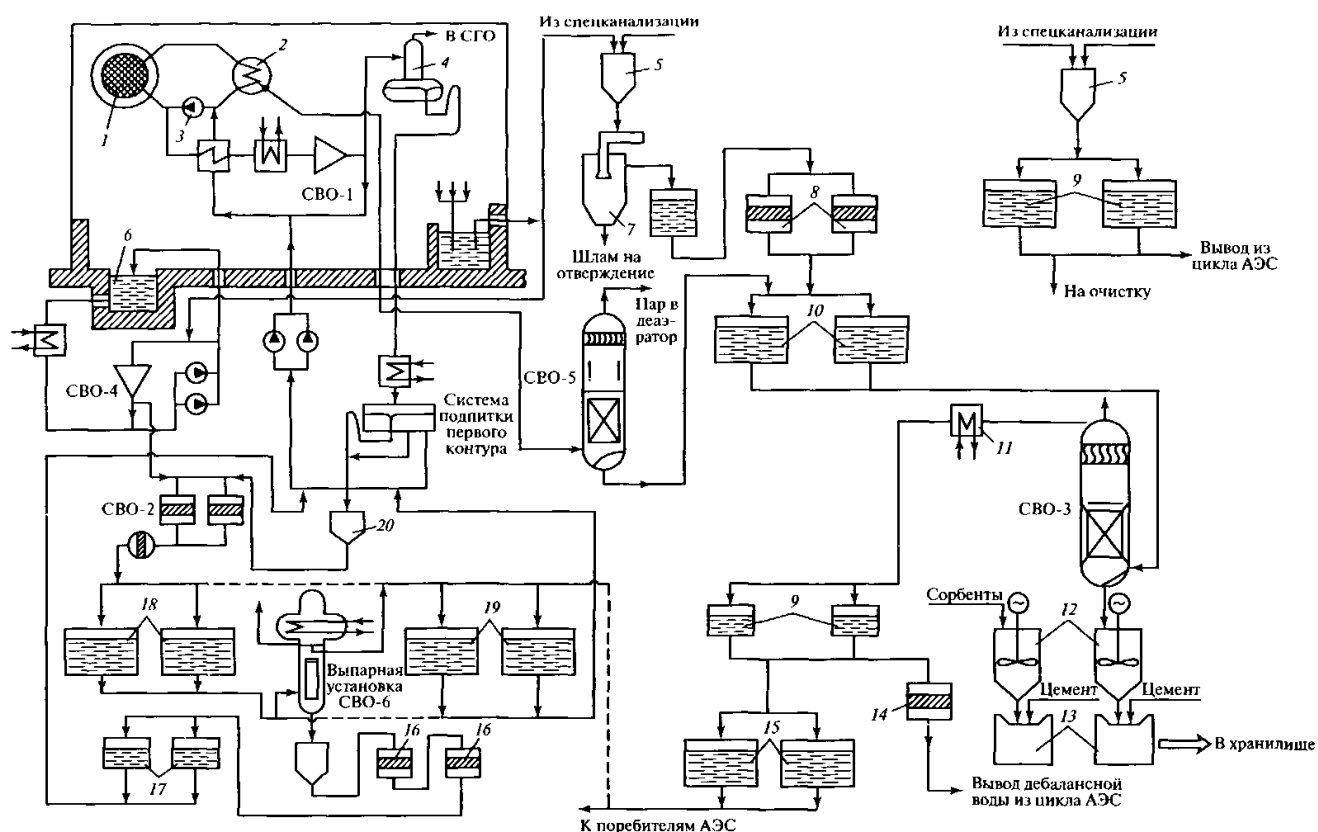


Рисунок 7.11. Схема обращения с жидкими радиоактивными отходами энергоблока с реактором ВВЭР нового поколения:

1 - реактор; 2 - парогенератор; 3 - ГЦН; 4 - деаэратор; 5 - приемный бак; 6 - бассейн перегрузки; 7 - бак-отстойник; 8 - ионоселективные фильтры; 9 - контрольные баки; 10 - баки трапных вод; 11 - охладитель-конденсатор; 12 - установки отверждения; 13 - контейнеры; 14 - фильтр-гарантер; 15 - баки вод собственных нужд; 16 - ионообменные фильтры; 17 - баки борного концентрата; 18 - баки теплоносителя; 19 - баки подпитки первого контура; 20 - приемник борсодержащих дренажей

Радиационно-загрязненные потоки перерабатываются на выпарной установке (рисунок 7.11). Чистый дистиллят повторно используется или при необходимости идет на сброс. Концентрат солей цементируется. Стоки системы условно «чистой» спецканализации могут быть использованы повторно или выведены из цикла.

ГЛАВА VIII. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЭС И АЭС

8.1 Задачи организации ВХР ТЭС и АЭС

Вода и водяной пар являются рабочей средой для ТЭС и большинства АЭС в виду удобного и технически наиболее освоенного теплоносителя основных и вспомогательных контуров электростанции. Чистота воды и водяного пара в тепловых схемах ТЭС и АЭС, объединяемая общим понятием «водного режима» оказывает огромное влияние на экономичность и надежность работы как отдельных аппаратов и элементов, так и ТЭС и АЭС в целом.

Основной задачей организации водного режима каждой ТЭС и АЭС является обеспечение работы теплосилового оборудования (основного и вспомогательного) без повреждений и снижения экономичности при любых эксплуатационных режимах, которые могут быть вызваны следующими причинами.

- образованием отложений на внутренних поверхностях нагрева котлов, в проточной части турбин, на поверхностях трубок конденсаторов и т.д.;
- образованием и накоплением шлама в котловой воде, тракте питательной воды, в тепловых сетях;
- коррозией внутренних поверхностей теплоэнергетического оборудования.

Для АЭС кроме того, важной задачей ВХР является обеспечение целостности барьеров (оболочек ТВЭЛов, границы контуров циркуляции теплоносителя, герметичных ограждений, локализирующих систем безопасности) для предотвращения возможного распространения радиоактивных веществ в окружающую среду. ВХР АЭС должен быть направлен на снижение радиационных полей, возникающих в результате ионизирующего излучения активированных продуктов коррозии, образующих отложения на поверхностях оборудования и трубопроводах систем АЭС.

Внедрению конкретного водно-химического режима (т.е. комплексу технических мероприятий) на ТЭС и АЭС предшествует проведение экспериментальных и наладочных работ, цель которых определить оптимальные условия для его осуществления.

При выборе водно-химического режима для определенной электростанции принимают во внимание:

- тип основного оборудования (реактора, котла, турбины);
- параметры рабочей среды;
- вид топлива;
- наличие или отсутствие промежуточного перегрева пара;
- требования к качеству перегретого пара и т.д.

Правильно выбранный и грамотно реализованный ВХР позволяет строго соблюдать установленные нормы качества теплоносителя, что в свою очередь гарантирует обеспечение безаварийной работы теплоэнергетического оборудования (по крайней мере в период между капитальными ремонтами).

Организация водного режима осуществляется с помощью комплекса специальных средств и режимных мероприятий:

- подготовка добавочной воды, восполняющей потери пара и конденсата;
- очистка конденсата мазутохозяйства и конденсата дренажей;
- антикоррозионная защита оборудования;
- удаление конденсирующихся газов;
- коррекционная обработка питательной и котловой воды;
- консервация оборудования на время простоев;
- контроль состояния поверхностей нагрева котлов и проточной части турбины;
- химический контроль качества воды и пара;
- своевременные химические очистки котлов;
- подготовка добавочной воды для подпитки теплосети;
- стабилизационная обработка охлаждающей воды.

Только при условии выполнения всех рекомендуемых мероприятий может быть обеспечен оптимальный водно-химический режим и надежная эксплуатация оборудования.

Надежность работы любого элемента теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС определяется прежде всего:

- конструкцией оборудования;
- используемыми конструкционными материалами;
- выбранным водно-химическим режимом, обеспечивающим требуемые нормы качества теплоносителя;
- Топочным режимом.

Ни на конструкцию, ни на материал эксплуатационный персонал влиять не может, следовательно, именно ВХР ТЭС и АЭС является одним из важнейших факторов позволяющий влиять на надежность экономичность и безопасность эксплуатации оборудования. Наиболее актуальной проблемой во все времена и в настоящее время, является создание и поддержание таких физико-химических свойств теплоносителя, которые способствовали бы предотвращению коррозионных повреждений конструкционных материалов теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС и образованию отложений на теплообменных поверхностях.

Для АЭС к дополнительным важнейшим проблемам водно-химических режимов относятся так же особые требования к обеспечению радиационной безопасности и к переработке жидких радиоактивных отходов.

8.2 Влияние водно-химического режима на работу оборудования ТЭС и АЭС

Изменение параметров теплоносителя в пароводяном цикле ТЭС и АЭС неизбежно сопровождается изменением теплофизических и физико-химических свойств пара и воды (вязкости, плотности, теплоемкости и растворимости), что в свою очередь обуславливает специфические особенности поведения примесей на различных участках тепловой схемы ТЭС и АЭС.

Если бы в рабочей среде, циркулирующей в основном и теплофикационном контурах, а также в системах охлаждения не было бы никаких примесей, многие проблемы и осложнения в работе электростанций исчезли. Полностью отпали бы проблемы, связанные с образованием на поверхностях, соприкасающихся с паром и водой, твердых отложений, содержащих соли кальция, магния, натрия, кремнекислоту. Из опыта эксплуатации ТЭС и АЭС известно, что солевые отложения в больших или меньших количествах образуются на поверхностях нагрева парогенераторов, в пароперегревателях, в лопаточном аппарате турбин, на трубках конденсаторов. Трудноудаляемые отложения кремнекислоты встречаются, главным образом, в проточной части турбин.

Образование таких отложений оказывает крайне отрицательное влияние на работу как основного, так и вспомогательного оборудования потому, что отложения имеют коэффициенты теплопроводности в 20-30 раз ниже, чем металл. В ряде случаев загрязнение отдельных теплопередающих поверхностей отложениями, кроме снижения коэффициента теплопроводности, приводит к увеличению шероховатости стенок, уменьшению проходных сечений (т.е. увеличению потерь на трение). Все это при относительно невысоких температурах рабочей среды, например, в регенеративных и сетевых подогревателях, экономайзерах, конденсаторах турбин и т.д. сказывается лишь на экономических показателях работы оборудования (при толщине $\delta=0,1 - 0,2$ мм – пережог топлива составляет порядка 1,5 – 2,5%).

При высоких же температурах – в пароперегревателе, экранных трубах, наряду с ухудшением показателей экономичности резко снижается и надежность работы оборудования. При сжигании таких высококалорийных топлив, как газ и мазут, тепловой поток в экранных трубах может достигать 700 кВт/м^2 , что при образовании на внутренней поверхности нагрева даже незначительных по толщине отложений ($\sim 0,1$ мм) приводит к размягчению металла и его деформации под действием давления рабочей среды. В результате на трубах появляются выпуклости (отдушины), которые со временем приводят к разрыву металла.

При резких температурных колебаниях в стенках парообразующих труб, которые могут иметь место в процессе эксплуатации парогенератора, накипь отслаивается от стенок в виде хрупких и прочных чешуек, которые заносятся потоками циркулирующей воды в места с замедленной циркуляцией. Там происходит их осаждение в виде беспорядочного скопления кусочков различной величины и формы, сцементированных шламом в более или менее плотные образования. Если в парогенераторе барабанного типа имеются горизонтальные и слабонаклонные участки парообразующих труб с вялой циркуляцией, то именно в них и происходит скопление рыхлого шлама. Сужение сечения для прохода котловой воды или полная закупорка парообразующих труб приводит к нарушению циркуляции.

При повреждении хотя бы одной трубы пароперегревателя или экранной трубы парогенератор необходимо останавливать, расхолаживать и производить замену труб, что требует значительного времени и расходов.

Отложения, образующиеся в проточной части турбин, оказывают так же существенное влияние на экономичность их работы. При накоплении отложений проис-

ходит снижение относительного внутреннего к.п.д. турбины η_{oi} , возникает шероховатость поверхности лопаточного аппарата, уменьшаются проходные сечения для пара – в результате падает мощность турбины, а, следовательно, сокращается подача энергии потребителям. Занос солями проточной части ЦВД турбины 300 МВт на 10% уменьшает относительный внутренний к.п.д. η_{oi} на 0,5 – 1% и тем самым приводит к пережогу $\sim 2,0-2,5$ тыс. т.у. т/год.

При наличии значительных и неравномерных отложений на лопатках турбин, учитывая скорость вращения ротора 3000 об/мин, возможно разрушение лопаточного аппарата.

Для оборудования АЭС, работающего как правило на влажном паре, серьезной проблемой кроме коррозии является так же высокий эрозионный износ конструкционных материалов. Последствия коррозионно-эрозионного износа проявляются в виде утонения, и в конечном счете, разрушения элементов энергетического оборудования с последующей разгерметизацией рабочего тракта электростанции. Общая эрозия-коррозия становится главной причиной загрязнения рабочей среды железосодержащими соединениями и образования отложений в парогенераторах и турбинах.

Отложения на теплопередающих поверхностях реакторов, в частности на оболочке твэлов приводят к уменьшению коэффициентов теплопередачи и следовательно к повышению температуры оболочек, что может вызвать выход твэлов из строя. Образование таких отложений находится в прямой зависимости от выноса продуктов коррозии, т.е от поступления в реактор загрязненной питательной воды.

Основным фактором определяющим техническое состояние и фактический срок службы парогенераторов АЭС, является состояние его теплообменных труб - незаменимых и невозстанавливаемых частей парогенератора. При достижении определенного количества заглушенных теплообменных труб требуется замена парогенератора, а это связано со значительными экономическими потерями и дозовыми нагрузками персонала АЭС.

Наличие отложений на внутренних поверхностях конденсаторных труб, омываемых охлаждающей водой, ухудшает теплоотдачу в конденсаторе и уменьшает проходные сечения труб. Это приводит к повышению температуры пара внутри конденсатора и росту гидравлического сопротивления системы, которое уменьшает расход охлаждающей воды и повышает ее нагрев. Оба эти процесса, взаимно усиливая друг друга, ухудшают вакуум и увеличивают удельный расход пара на выработанный кВт/ч, что приводит к снижению экономичности турбоагрегата.

Наличие в теплоносителе коррозионноактивных газов приводит к развитию в теплоэнергетическом оборудовании коррозионных процессов, которые могут привести к разрушению металла и вызвать необходимость аварийного останова. Мировой опыт эксплуатации ТЭС и АЭС доказывает, что в результате недостаточного внимания ко всему комплексу проблем, связанных с водоподготовкой и ВХР, низкой оперативностью химического контроля энергосистемы несут убытки, главным образом, вследствие коррозии и отложений, приводящих к снижению к.п.д., мощности и надежности работы оборудования.

8.3 Водно-химический комплекс ТЭС и АЭС

С увеличением единичной мощности ядерных реакторов, энергетических котлов и ростом параметров рабочей среды организация водно-химического режима ТЭС и АЭС приобретает особо важное значение в обеспечении надежной и экономичной работы теплоэнергетического оборудования (ТЭО). «Химическая часть» электростанций объединяет целый комплекс средств, позволяющих решать основные задачи по обеспечению безнакипной и безшламовой работы теплообменного оборудования энергоблоков; минимизации скорости общей коррозии конструкционных материалов ТЭО и предотвращению местных коррозионных повреждений агрегатов; удалению ранее образовавшихся отложений в «щадящем» режиме, с максимально возможным сохранением работоспособности очищаемых поверхностей.

Для успешного решения этих задач на любой электростанции организуется водно-химический комплекс, который включает в себя следующее:

- подготовку добавочной обессоленной воды для подпитки основного пароводяного тракта ТЭС и АЭС;
- умягчение добавочной воды, поступающей для восполнения потерь в тепловых сетях на ТЭЦ;
- очистку турбинного, общестанционного и возвратных производственных конденсатов;
- коррекционную обработку питательной воды;
- для котлов барабанного типа - коррекционную обработку котловой воды;
- коррекционную обработку теплоносителя первого контура АЭС с энергоблоками ВВЭР;
- коррекционную обработку второго контура энергоблоков АЭС с ВВЭР;
- обработку воды, используемой в системе оборотного охлаждения;
- нейтрализацию и обезвреживание сточных вод;
- спецводоочистки реакторного отделения (СВО-1, СВО-2) и спецводоочистки установок спецкорпуса (СВОЗ-СВО7) для энергоблоков с реакторами ВВЭР;
- систему химико-технологического мониторинга водно-химического режима ТЭС и АЭС.

Ниже приведена краткая характеристика и назначение основных установок водно-химического комплекса.

1. Подготовка воды для восполнения потерь в основном пароводяном тракте ТЭС и АЭС и в тепловых сетях осуществляется на водоподготовительных установках (ВПУ). В связи с тем, что тепловые и атомные электрические станции, как правило, используют воды поверхностных источников, которые содержат различные категории примесей, удаление их из воды организуется в несколько стадий. Предварительная очистка воды заключается в удалении грубо- и коллоиднодисперсных примесей, частичном умягчении, обескремнивании и декарбонизации, путем применения методов

осаждения. В состав установок предочистки входят осветлители, механические (осветлительные) фильтры, насосы, баки осветлённой воды.

После предочистки вода подается на ионообменную часть водоподготовительной установки для освобождения от истиннорастворенных примесей. Добавочная вода для подпитки основного пароводяного тракта должна быть обессолена, т.е. из нее необходимо удалить все катионы и анионы растворенных в воде примесей. Ионообменная часть ВПУ состоит из комбинаций катионо- и анионообменных фильтров с разным количеством ступеней (в зависимости от типа основного оборудования), где путем обмена на ионы H^+ и OH^- из обрабатываемой воды удаляются все растворенные в ней катионы и анионы.

Добавочную воду для подпитки тепловых сетей достаточно только умягчить, т.е. удалить из нее катионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} , путем обмена на катионы Na^+ . Этот процесс осуществляют на натрий-катионитовых фильтрах ВПУ.

2. На ТЭС, эксплуатирующих парогенераторы прямоточного типа, необходимо предусматривать применение блочной обессоливающей установки (БОУ) для очистки всего потока турбинного конденсата от продуктов коррозии конструкционных материалов и примесей, поступающих в конденсат с присосами охлаждающей воды в конденсаторе. Установка состоит из фильтров для обезжелезивания конденсата и фильтров смешанного действия (ФСД) для его полного обессоливания.

3. Кроме того на ТЭС любого типа предусмотрены конденсатоочистки общестанционных конденсатов, а для ТЭЦ, отпускающих пар внешним потребителям установки для очистки конденсата, возвращаемого с производства. Схемы и состав оборудования таких конденсатоочисток зависят от характера загрязнения (нефтепродукты, оксиды металла, различные органические соединения, минеральные соли и др.).

4. Коррекционная обработка питательной воды и конденсата производится для обеспечения антикоррозионных свойств теплоносителя. Это достигается введением в конденсатно-питательный тракт энергоблока специальных корректирующих реагентов. В зависимости от выбранных ВХР ТЭС и АЭС это могут быть аммиак, гидразин, хеламин, кислород и т.д.

5. Коррекционная обработка котловой воды котлов барабанного типа производится с целью регулирования солесодержания в барабане котла для снижения скорости накипеобразования на поверхностях нагрева.

6. Для коррекции теплоносителя первого контура энергоблока с реактором ВВЭР предусматривается ведение слабощелочного восстановительного амиачно-калиевого ВХР с борной кислотой.

7. Для коррекции теплоносителя второго контура с реакторами ВВЭР применяют гидразингидрат и аммиак.

8. Жидкие радиоактивные отходы на АЭС образуются при работе энергоблоков за счет протечек теплоносителя при работе установок по поддержанию ВХР первого и второго контура, установок спецводоочисток, а так же при процессах дезактивации оборудования, помещений и т.д. Для локализации, переработки и отверждения жид-

ких радиоактивных отходов на АЭС предусматривается развернутая система спецво-доочисток для установок реакторного отделения и установок спецкорпуса.

9. Вода, используемая в системах оборотного охлаждения не должна образовывать на теплообменных трубках конденсатора минеральных или биологических отложе-ний, так как это приводит к снижению экономичности работы энергоблока за счет ухудшения вакуума в конденсаторе. Предусматривают ряд методов предотвращаю-щих минеральные отложения (продувка, фосфатирование, подкисление и т.д.) и био-логическое обрастание – охлаждающую воду обрабатывают сильными окислителями, токсичными веществами, применяют и физические методы (ультрафиолетовые лучи, γ -лучи и т.д.).

10. Выбор метода и схемы обработки сточных вод ТЭС производится в зависи-мости от конкретных условий (мощности устанавливаемого основного оборудования, режима работы, вида топлива, схемы водоподготовки и т.д.).

11. На каждой электростанции необходима организация постоянного, оперативно-го теплового и химического контроля за ведением водно-химического и теплового режимов, по результатам которого оценивается надежность работы энергоблоков.

ГЛАВА IX. ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ НАГРЕВА ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ТЭС И АЭС, СПОСОБЫ ИХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ

9.1 Состав, структура и свойства отложений

Примеси, содержащиеся в питательной воде, могут выделяться в твердую фазу на внутренних поверхностях котлов, испарителей, конденсаторов турбин в виде накипи (отложения непосредственно на поверхности нагрева) или шлама (грубодисперстные частицы, находящиеся в объеме воды). Однако четкой границы между накипью и шламом не существует, т.к. с течением времени вещества, образующие накипи, могут переходить в шлам, а шлам при определенных условиях может прикипать к поверхности.

Состав, структура и физические свойства отложений в котлах зависят в основном от химического состава питательной и котловой воды, а также от температурного режима работы оборудования. Химический состав примесей теплоносителя напрямую определяется уровнем химводоподготовки и применяемыми методами коррекции питательной и котловой воды, т.е. водно-химическим режимом.

Источником формирования отложений в теплообменном оборудовании являются:

- растворенные в воде соли;
- коллоидные (органические) вещества с размером частиц от 1 до 15 мкм;
- продукты коррозии конструкционных материалов теплообменного оборудования.

Все виды отложений вызывают ухудшение теплоотдачи и, как следствие, увеличение расхода топлива и повышение температуры металла труб.

Отложения, образующиеся на поверхностях нагрева теплоэнергетического оборудования весьма разнообразны по химическому составу, структуре, плотности, прочности связи с металлом, коэффициенту теплопроводности.

Интенсивность образования и химический состав накипи на теплопередающих поверхностях зависят от химического состава, теплофизических свойств и параметров теплоносителя, от режимов эксплуатации котлов, теплообменников, систем теплоснабжения.

По химическому составу их можно подразделить на три основные группы:

- щелочноземельные;
- железистоокисные;
- медноокисные.

В большинстве случаев накипные отложения имеют смешанный характер с преобладанием, в зависимости от конкретных условий, каких-либо компонентов (окислов железа, меди, фосфатов кальция, железо- и алюмосиликатов и т.д.).

Как было сказано выше, все виды отложений резко ухудшают условия теплоотдачи. Основными характеристиками, влияющими на теплопроводные свойства отложений, являются:

- структура (или пористость). По данному показателю вид отложений может изменяться от рыхлых, пористых образований типа туфа до прочной, гладкой эмали. Это зависит от условий и кинетики образования отложений;
- толщина и сила сцепления с металлом, от слоистых, легко смываемых до тонких, прочных, практически не удаляемых.
- химический состав

9.2 Общая характеристика щелочноземельных накипей

Как известно, щелочно-земельные отложения состоят из соединений кальция и магния. Возможности химводоочистки в настоящее время в части удаления катионов жесткости достаточно велики. В схемах подготовки добавочной воды для котлов барабанного типа, предусмотрено не менее двух ступеней умягчения воды для котлов давлением 3,9 МПа; для котлов более высокого рабочего давления и АЭС с реакторами ВВЭР – вода обессоливается на двух ступенях Н-ОН-ионирования, с достаточной надежностью организуется и очистка производственных конденсатов, проводятся конструктивные работы по уплотнению трубных систем конденсаторов и подогревателей, организуется автоматический химконтроль за присосами в конденсаторах и теплообменниках, но, к сожалению, исключить полностью поступление катионов кальция и магния в питательную воду котлов не удастся.

При работе котла с естественной циркуляцией в результате парообразования постепенно концентрация ионов-примесей увеличивается и по истечении определенного времени достигает предела их растворимости при данных температурных условиях. Дальнейшее увеличение концентрации этих ионов приводит к выделению из раствора труднорастворимых соединений в виде кристаллов. Центрами кристаллизации служат шероховатости на поверхностях нагрева котла, а также взвешенные и коллоидные частицы, находящиеся в воде.

Процесс кристаллизации солей из насыщенных растворов происходит в двух направлениях:

- выделение твердой фазы непосредственно на поверхностях нагрева;
- выделение твердой фазы в виде взвешенных в воде мельчайших кристалликов, укрупняющихся с течением времени и образующих шламы.

В группу щелочноземельных накипей входят кальциевые и магниевые накипи (карбонатные, сульфатные, силикатные, фосфатные), составляющие до 90 % от общего количества отложений в теплоэнергетическом оборудовании.

Карбонатная накипь CaCO_3 в теплоэнергетическом оборудовании может встречаться в виде плотных кристаллических отложений там, где процесс кипения отсутствует (экономайзеры, конденсаторы, ПВД, ПНД, трубопроводы т.д.). В условиях кипения CaCO_3 выпадает в виде неприкипающего шлама.

Сульфатная накипь CaSO_4 обладает большой плотностью и твердостью. При химических очистках требует особого внимания.

Силикатная накипь CaSiO_3 образует твердую накипь, крепко пристающую к стенкам поверхностей нагрева. Также вызывает определенные осложнения при проведении химических очисток.

Силикатные накипи $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие имеют разнообразный минеральный состав, т.к. кремневая кислота образует накипи не только с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и с Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , в связи с чем и структура этих отложений разнообразна – от пористых и комковых до твердых плотных образований, ровным слоем покрывающих металлическую поверхность.

Питательная вода, несмотря на обработку на ВПУ, всегда содержит некоторое количество растворенных солей, поэтому в котловой воде могут находиться одновременно катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и различные анионы (SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} и др.).

В состав котельного шлама могут входить карбонат кальция CaCO_3 , гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$, оксиды меди CuO , Cu_2O , органические вещества т.п.

Шламы подразделяют на неприкипающие к поверхности нагрева и поэтому сравнительно легко выводимые из контура котла с продувкой и шламы, способные при определенных условиях прикипать к поверхностям нагрева. Их называют вторичные накипи (гидроокись магния, фосфатно-магнезиальные соединения). Одна из задач воднохимического режима ТЭС и АЭС состоит в создании и поддержании таких условий в воде, при которых шлам не переходил бы во вторичную накипь, а удалялся бы с продувкой.

Условия образования щелочноземельных накипей

Щелочноземельные накипи могут выделяться в твердую фазу в результате протекания физических и химических процессов.

К физическим процессам относится постепенное повышение концентрации солей в котловой воде при ее упаривании в результате чего достигается предел растворимости солей и переход их в твердую фазу, т.е. необходимо, чтобы произведение концентраций катионов и анионов труднорастворимого вещества достигло бы величины произведения растворимости $C_{K^+} \cdot C_{A^-} = PP_{KA}$, где C_{K^+} , C_{A^-} – концентрации катионов и анионов.

Предел растворимости конкретного вещества зависит исключительно от температуры и химической природы вещества.

Произведение растворимости для данного соединения и данной температуры является величиной постоянной и может изменяться только с изменением температуры.

Если $C_K \cdot C_A < PP_{KA}$ – раствор не насыщен и осадок выпадать не будет.

При $C_K \cdot C_A > PP_{KA}$ – выпадение осадка неизбежно.

Таким образом, выпадение из раствора конкретной соли начинается только в том случае, когда произведение концентраций ионов, входящий в ее состав, превышает значение произведения растворимости для данной соли. Наиболее быстро процесс нарастания отложений происходит на поверхностях нагрева, имеющих шероховато-

сти, особенно если эта поверхность покрыта слоем оксидов, который выполняет роль цементирующей прослойки между металлом и отложениями. У ряда веществ с повышением температуры происходит понижение растворимости (соли с отрицательным температурным коэффициентом растворимости). Например, предельная растворимость CaSO_4 при $t=20^\circ\text{C}$ составляет 2000 г/м^3 , а при $t=150^\circ\text{C}$ она уменьшается в 4 раза и составляет 500 г/м^3 .

Таким образом, выделение гипса из котловой воды будет прежде всего происходить около поверхности нагрева котла, где температура воды будет иметь наибольшее значение и концентрация CaSO_4 быстрее достигнет предела насыщения.

К химическим процессам образования щелочноземельных отложений относятся следующие:

- термический распад бикарбонатов кальция и магния:

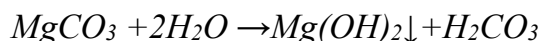


с образованием малорастворимого CaCO_3 .

Скорость разложения бикарбоната кальция в значительной степени зависит от температуры и характера кипения котловой воды. При повышенных температурах и бурно кипящей воде он выпадает в массе котловой воды в виде шлама, при отсутствии кипения осаждается на поверхности нагрева в виде накипи.

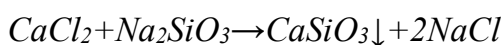
- гидролиз карбоната магния MgCO_3

Термическое разложение бикарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, с образованием карбоната магния MgCO_3 протекает значительно медленнее, а затем, в результате взаимодействия с водой (гидролиз) растворимая соль карбоната магния образует малорастворимое соединение – гидроокись магния



- реакции взаимного обмена.

При определенных условиях легкорастворимые натриевые соли могут вступать в реакции обмена с солями кальция и магния и преобразоваться в труднорастворимые соединения, например



Щелочноземельные накипи характерны для теплообменников, водогрейных котлов, барабанных котлов при неналаженности работы ВПУ и плохом контроле присосами охлаждающей воды в конденсаторах турбин.

На предотвращение кальциевых и магниевых накипей в теплообменном оборудовании направлены все способы сокращения поступления в основной цикл ТЭС и АЭС ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

- обессоливание добавочной воды на ВПУ;
- обеспечение гидравлической плотности конденсаторов турбин;
- обессоливание турбинных конденсатов на энергоблоках с прямоточными котлами;
- очистка внутривансионных и возвратных производственных конденсатов.

В котлах барабанного типа и парогенераторах АЭС, имеющих непрерывную продувку, имеется также возможность вместе с продувкой удалять часть поступивших в пароводяной тракт примесей, не допуская тем самым повышения концентрации соответствующих ионов до величин, отвечающих произведениям растворимости.

Это, в частности, достигается связыванием катионов Ca^{2+} в соединения, которые удаляются из котловой воды с продувкой (непрерывной или периодической) в виде шлама (при обработке ее фосфатами), или переводом соединений кальция и магния в истинно растворенную форму (при обработке воды комплексономатами) – продувка сохраняется.

9.3 Условия образования железистоокисных и железистофосфатных отложений

Основной причиной появления в теплоносителе оксидов железа являются процессы коррозии конструкционных материалов конденсатопитательного тракта и элементов самого котла. В связи с тем, что в тепловых схемах с барабанными котлами, как правило, не предусмотрены блочные обессоливающие установки, количество оксидов железа постепенно возрастает и появление железистоокисных отложений неизбежно. Они встречаются, главным образом, на внутренних поверхностях экранных труб в зонах наибольших температур факела в форме железистоокисных отложений.

Железистоокисные отложения (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) образуются на наиболее теплонапряженных участках труб за счет оксидов железа, попадающих в котловую воду при разрушении оксидной пленки на поверхностях нагрева котла и с питательной водой в результате коррозии металла конденсатно-питательного тракта.

Опасные железистоокисные отложения с примесью других веществ возникают преимущественно на стороне парообразующих труб, обращенных в топку. Они ухудшают условия циркуляции и теплоотдачу, повышая тем самым температуру стенки и являясь предвестником перегрева труб. Теплопроводность магнетита Fe_3O_4 в 15 раз ниже углеродистой стали. Скорость роста таких накипей пропорциональна концентрации железа в котловой воде и плотности теплового потока.

Таким образом, появление железистоокисных отложений на внутренних поверхностях котлов обусловлено с одной стороны процессами коррозии металла теплоэнергетического оборудования, протекающими непрерывно с различной скоростью, а с другой стороны, процессами накипеобразования, т.е. осаждением на обогреваемых поверхностях тех оксидов железа, которые находились в котловой воде в истинно растворенном, коллоидном или грубодисперсном состоянии.

Механизм формирования отложений из коллоидных и взвешенных частиц, значительно сложнее и менее изучен, чем кристаллизация примесей (щелочноземельных) из истинных растворов. На формирование железистоокисных образований оказывают влияние многочисленные физико-химические и теплофизические факторы. Размер и форма частиц, их дисперсный состав, показатель pH теплоносителя, электрокинетический потенциал, концентрация диспергированных примесей, тепловой поток, пара-

метры и характеристика среды, массовая скорость среды, температура внутренней поверхности труб и др.

Исключительно большое влияние на процесс формирования железистоокисных образований оказывает конструкция котла. Именно конструкция определяет как среднюю плотность теплового потока на экраны топочной камеры, так и наибольшее значение потока. Интенсивность теплообмена, неравномерность распределения теплоты по экранам и в пределах одного экрана топочной камеры, диаметры труб экранов и массовая скорость среды в них определяют как интенсивность протекания процессов массопереноса и формирования отложений, так и уровень температур наружной и внутренней поверхности металла труб. Температура металла определяет интенсивность протекания коррозионных процессов, которые вносят существенный вклад в накопление внутритрубных образований. Кроме того, в котлах при сжигании различных видов топлива основные процессы формирования железистоокисных отложений будут проявляться и сочетаться по-разному. Встречаются на поверхностях нагрева котлов всех типов.

Железофосфатные отложения. Кроме железистоокисных отложений в экранной системе котлов высокого и сверхвысокого давления, использующих режим коррекции котловой воды фосфатами, может иметь место феррофосфатная накипь, состоящая из фосфата железа $Fe_3(PO_4)_2$. Такие отложения возникают при повышенном содержании фосфатов и низкой щелочности котловой воды. При повышенных концентрациях в котловой воде Fe^{2+} и низком значении pH возможно образование феррофосфата натрия $NaFePO_4$. Железофосфатные отложения характерны для котлов барабанного типа как результат ненадежности их водного режима. Структура отложений рыхлая, сцепление с металлом слабое, откладываются ровным слоем на парообразующих трубах. Встречаются только в котлах барабанного типа, с коррекцией котловой воды фосфатами.

Для предотвращения железистоокисного и железофосфатного накипобразования необходимо строго ограничить содержание в питательной воде продуктов коррозии. Для этого требуется:

- отладить работу деаэраторов;
- обрабатывать питательную воду корректирующими реагентами (аммиаком и гидразином);
- удалять из парового пространства подогревателей и конденсатора неконденсирующиеся газы;
- следить за целостностью антикоррозионных покрытий в оборудовании ВПУ, конденсатоочисток, пароводяном тракте;
- периодически удалять оксиды железа из ионитных фильтров.

То есть осуществлять большой комплекс мероприятий по борьбе с коррозией всего оборудования ТЭС, соприкасающегося с водой и паром.

Существенное снижение интенсивности выделения в накипь оксидов железа дало применение гидразин-гидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$. Первоначально гидразин применяли в основном для связывания растворенного в питательной воде кислорода, но опыт экс-

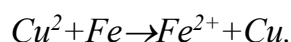
плутации показал, что присутствие гидразина в тракте влияет на скорость выделения оксидов железа на поверхностях нагрева. Поэтому его используют для ослабления железоокисного накипеобразования, тем более, что одновременно уменьшается и скорость выделения в экранных трубах котлов барабанного типа оксидов меди. (Избыток N_2H_4 в питательной воде поддерживается на уровне 20-30 мкг/кг). Гидразин летуч, имеет склонность к термолизу в котле с выделением аммиака NH_3 , поэтому подавать его в тракт необходимо непрерывно.

Для устранения железофосфатных отложений необходимо отладить режим дозирования фосфатов либо перевести котел на другой ВХР.

Образование медных и цинковых отложений

Оксиды меди и цинка также являются продуктами коррозии конструкционных материалов, в частности латуни и других медьсодержащих сплавов, из которых выполнена трубная система теплообменных аппаратов тепловой схемы: конденсаторов, сетевых подогревателей, ПНД и т.д.

Доля меди и цинка в отложениях экранных труб зависит от их концентрации в котловой воде, значения показателя рН и теплового напряжения экранной поверхности. Распределение медно-цинковых отложений в экранных трубах котлов, как правило, локальное из-за неравномерности тепловых потоков. На участках парообразующих труб или в местах глубокого упаривания котловой воды откладывается и прочно пристает к металлу слоистая накипь, основным компонентом которой является медь в виде CuO , Cu_2O , металлическая медь. На участках с высоким местным тепловым напряжением возможно нарушение целостности защитной окисной пленки металла, и тогда на поверхности металла появляются электропары. Вследствие наличия разности потенциалов между отдельными участками поверхности нагрева происходит процесс восстановления ионов меди в металлическую медь с соединением ее на металле.



Можно сказать, что наличие меди в питательной воде при определенных условиях может спровоцировать электрохимическую коррозию.

Но в большинстве случаев отложения имеют смешанный характер, иногда со значительным преобладанием оксидов железа, меди, фосфатов, железо- и алюмосиликатов и других компонентов. Растворение меди и попадание ее в питательную воду особенно активно происходит в присутствии окислителей, которые способствуют этому процессу, а также при вводе аммиака.

Распределение меди в слое отложений неравномерно, максимально ее содержание в верхнем, наиболее рыхлом слое, а далее, по направлению к металлу, доля меди уменьшается. В слое, прилегающем к металлу, содержание меди не превышает 18-22 %. Такое распределение характерно для зон с высокими тепловыми нагрузками и объясняется многокомпонентной структурой котельных отложений. Применяемые на ТЭС и АЭС реагенты для коррекционной обработки питательной воды (аммиак и гидразин) оказывают большое влияние на поведение меди и цинка в пароконденсат-

ном тракте. Медь и цинк образуют в питательной воде гидросокомплексы и комплексы с аммиаком и гидразином. Форма комплексов во многом зависит от показателя рН и температуры теплоносителя.

К основным мероприятиям по предотвращению медных и цинковых накипей относятся все, приведенные для предотвращения железистоокисных накипей.

9.4 Условия образования легкорастворимых соединений

В теплоносителе в незначительных количествах содержатся примеси таких легкорастворимых веществ, как сульфаты, хлориды, силикаты натрия, гидроокись натрия, которые попадают туда с добавочной водой, производственными конденсатами, присосами охлаждающей воды. При глубоком упаривании теплоносителя в котле и достижении концентраций, превышающих растворимость натриевых соединений, они кристаллизуются и образуют твердые отложения на поверхностях нагрева.

В условиях нормального пузырькового кипения, даже при концентрациях, значительно превышающих обычное солесодержание котловой воды, отложения легкорастворимых соединений не образуются.

При нарушении режима гидродинамики пароводяной смеси и ухудшении температурного режима металла парообразующих поверхностей возможно местное повышение концентрации натриевых соединений в пристенном слое котловой воды и образование твердых отложений на поверхностях нагрева.

Установлено, что это происходит при малых кратностях циркуляции и высоком паросодержании двухфазного потока, когда имеет место переход от нормального пузырькового режима кипения к опасному пленочному, т.е. наступает «кризис кипения» при котором паровые пузыри не успевают оторваться от поверхности нагрева и образуется паровой изолирующий слой.

Для предотвращения кризиса кипения и отложения натриевых солей необходимо увеличить скорость циркуляции и снизить местные тепловые нагрузки. Нельзя не учитывать, что при неблагоприятных условиях легкорастворимые натриевые соединения могут вступать в реакции с катионами кальция, магния, оксидами металлов и преобразовываться в труднорастворимые смешанные накипи, т.е. и натриевые соединения могут спровоцировать образование опасных накипеобразователей.

9.5 Специфика образования отложений на внутренних поверхностях котлов барабанного и прямоточного типа

Специфика образования отложений определяется конструктивными особенностями парогенераторов с естественной циркуляцией и прямоточного типа, а также термодинамическими особенностями генерации в них пара.

Для барабанных котлов характерны все рассмотренные виды отложений. На скорость их образования оказывают влияние различные факторы и, прежде всего, качество питательной и котловой воды, тепловые нагрузки, рабочие параметры. Выполне-

ние нормируемых показателей по качеству питательной и котловой воды не может, к сожалению, полностью исключить образование отложений в экранных трубах и занос проточной части турбин. Глубокое упаривание котловой воды и возрастание вследствие этого концентрирования примесей приводит к достижению произведения концентрации катионов и анионов выше произведения растворимости, что создает условия, при которых образования отложений избежать не удастся. Дополнительными источниками загрязнения теплоносителя являются присосы охлаждающей воды в конденсаторе (при отсутствии БОУ для очистки турбинного конденсата), возможные присосы сетевой воды при нарушении плотности трубной системы сетевых подогревателей, возвратные производственные конденсаты.

При сверхкритических давлениях переход теплоносителя из одного состояния в другое совершается без фазового превращения. С увеличением температуры теплоносителя непрерывно увеличиваются удельные объемы и энтальпия воды, процесс кипения как таковой отсутствует, в связи с чем, для котлов данного типа отсутствует понятие «котловая» вода, а следовательно, и возможность вывода загрязнений из теплоносителя. Для рабочего процесса в котле сверхкритических параметров характерно значительное изменение, а значит и влияние температуры пара на растворимость в нем различных примесей.

Перевод котлов СКД на нейтрально-кислородный водный режим потребовал исключения из конденсатно-питательного тракта медьсодержащих материалов. Поэтому основными примесями питательной воды преимущественно являются продукты коррозии стали. Учитывая, что прямоточные парогенераторы работают с очень высокими теплонапряжениями поверхностей нагрева, достаточно образования даже весьма тонкого слоя отложений ($\sim 0,1$ мм), чтобы температура наружной стенки трубы повысилась бы до $620...650^{\circ}\text{C}$.

Крайне жесткие требования к качеству питательной воды СКД привели к необходимости 100 %-ой очистки турбинного конденсата и подготовке добавочной воды по схеме глубокого (трехступенчатого) обессоливания.

Основными примесями в теплоносителе являются оксиды железа, а при наличии в конденсаторах и ПНД, труб из латуни, оксиды меди и цинка. Железо в питательной воде находится в виде окислов, не задержанных БОУ (тонкодисперсные и коллоидные частицы), продуктов коррозии до котла (в основном $\text{Fe}(\text{OH})_2$) и грубодисперсных частиц, поступивших с дренажом подогревателей. На долю коллоидных частиц приходится более трети общего содержания железа в воде.

9.6 Образование и распределение отложений по паровому тракту турбин

Появление отложений в проточной части турбин является результатом сложного комплекса физико-химических, физических и тепломеханических процессов. Примеси поступают в проточную часть вместе с паром.

Рассмотрим основные причины появления примесей в паре котлов барабанного типа.

Как известно, в парогенераторах с естественной циркуляцией разделение пароводяной смеси, поступающей в барабан не бывает полным, поэтому насыщенный пар, выходя из барабана, увлекает за собой некоторое количество котловой воды с растворенными в ней примесями, коллоидными и грубодисперсными частицами. Это явление усугубляется при внезапном снижении давления в парогенераторе и при колебаниях нагрузки. Качество пара, пусть кратковременно, но существенно ухудшается за счет бросков котловой воды, вызванных ее набуханием и бурным вскипанием. К тем же последствиям приводит превышение уровня воды в барабане в результате перепитки котла. Кроме того, с ростом в котловой воде натриевых соединений, органических и взвешенных веществ, возникает опасность пенообразования, что также приводит к значительному увлажнению и загрязнению пара.

Практически все вещества, содержащиеся в котловой воде, обладают способностью в той или иной мере растворяться в паре. С ростом давления p , следовательно, и плотности, насыщенный пар приобретает свойства, приближающие его к жидкости, чем и объясняется его хорошая растворяющая способность.

На блоках с прямоточными котлами примеси (главным образом кальциевые соединения, продукты коррозии) накапливаются на поверхностях нагрева и могут быть удалены только посредством химических промывок. Что касается кремневой кислоты, натриевых соединений и оксидов, то ввиду их хорошей растворимости в сухом насыщенном и перегретом паре они являются основными источниками образования опасных отложений в проточной части турбин.

Отложения примесей в проточной части турбин уменьшают проходные сечения и увеличивают сопротивление по ее тракту за счет роста как скоростей пара, так и шероховатости поверхностей элементов турбины. Это приводит к снижению внутреннего относительного КПД турбины и вырабатываемой ею мощности. Для восстановления мощности турбины приходится повышать расход пара на нее и соответственно паропроизводительность котла и количество сжигаемого топлива. Таким образом, отложения в турбине снижают экономичность работы блока.

Отложения примесей в проточной части турбин имеют наибольшее значение для турбин СКП, так как проходные сечения в их головной части наименьшие, а возможности выноса примесей из котла наибольшие. Растворимость примесей в паре определяется его плотностью. По мере движения пара через турбину его плотность непрерывно уменьшается и соответственно снижается растворимость примесей в паре. В связи с этим примесь, находившаяся в головной части турбины в истинно-

растворенном виде, в определенном месте проточной части может начать выпадать из раствора в виде солей. Растворимость примесей при любом давлении насыщенного пара в воде более значительна, чем в паре. Поэтому выпадение примеси в виде твердых отложений в турбине не происходит, пока концентрация этой примеси на входе в турбину меньше ее растворимости при тех параметрах пара, при которых начинается его увлажнение и переход примеси из перегретого пара во влагу в виде интенсивного раствора.

Анализ отложений в проточной части турбин показывает наличие в них FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O , Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , SiO_2 и т.д.

Состав примесей и их концентрация в перегретом паре оказывают влияние как на величину отложений в проточной части, так и на распределение их по ступеням. Наиболее опасны отложения в ЦВД, т.к. ступени имеют там небольшие проходные сечения.

При расширении пара в ступенях проточной части турбины стремительно снижаются его параметры (давление и температура), что резко уменьшает растворяющую способность перегретого пара и ведет к выделению твердой фазы (отложений).

Значительная растворимость меди и кремниевой кислоты при высоких давлениях способствует отсутствию их отложений в котле при соблюдении нормируемых значений в питательной воде. Снижение давлений в турбине от сверхкритических до вакуумных делает неизбежными их отложение в паровых турбинах.

Важно проследить поведение соединений железа при входе пара в турбину и при его движении по проточной части. Прежде всего в пароперегревателях котлов СКП возможно не только растворение окислов железа в паре, но и полное их высушивание в потоке и унос в турбину в виде тонкодисперсных абразивных окислов железа. Возможно, что подобный процесс характерен и для соединений меди или даже для металлической меди (размер частиц от 10 до 300 мкм, макротвердость 700 – 750 кгс/см²). Они могут вызвать абразивный износ на первых ступенях турбин (особенно сопл и рабочих лопаток, регулирующей ступени). Это может привести к утонению лопаток, а потому и к возможному их излому, а также к снижению жесткости диафрагм и их прогибу.

Вынос растворенных окислов железа и их последующее отложение в турбине оказываются в наибольшей степени (в сравнении с другими примесями) равномерными по ступеням проточной части. Это связано с зависимостью растворимости окислов железа не только от плотности (снижение растворимости с уменьшением плотности, т.е. давления по ступеням турбины), но и от температуры (повышение растворимости с уменьшением температуры, т.е. давления по ступеням турбины). В результате растворимость железистоокисных соединений по ступеням турбины уменьшается незначительно. Поэтому железистоокисные отложения обнаруживаются довольно равномерно практически по всем ступеням проточной части.

В проточной части турбин СКП в связи с проскоком примесей через БОУ в отложениях могут присутствовать также незначительные количества натрия и кальция и довольно большие количества соединений алюминия. Эти соединения попадают в

конденсат в виде алюмосиликатов (глина) с присосом охлаждающей воды в конденсаторе и почти не задерживаются в БОУ. При повышении температуры конденсата в регенеративной системе происходит разложение алюмосиликатов с образованием окиси алюминия и кремниевой кислоты. Они не задерживаются в котле, но могут находиться в отложениях в турбине.

Следует иметь в виду, что выпадение примесей происходит не точно в расчетной ступени, а на последующих ступенях, вследствие кинетики достижения равновесного состояния и огромной скорости движения пара по турбине – пар проходит через всю турбину за доли секунды.

Вообще лопаточный аппарат турбин значительно более чувствителен к отложениям солей и продуктов коррозии, чем парообразующие и пароперегревательные трубы парогенераторов. Котел паропроизводительностью 1000 т/ч без существенного снижения надежности и экономичности может работать при наличии на его поверхностях нагрева до 100 кг отложений. В тоже время даже незначительное количество отложений (3-5 кг) в проточной части турбины 300 МВт увеличивает перепад давления в ступенях и приводит к существенному ограничению мощности.

Приведенные ниже мероприятия необходимы для обеспечения норм качества перегретого пара, а, следовательно, и для предотвращения отложений в проточной части турбин:

- глубокая очистка добавочной подпиточной воды котлов и всех видов конденсатов (общестанционных и возвратных с производства);
- обеспечение высокой плотности конденсатора по охлаждающей воде;
- обескислороживание и коррекционная обработка питательной воды, кроме энергоблоков эксплуатируемых на нейтрально-окислительном водном режиме;
- предпусковая и эксплуатационные химические промывки теплоэнергетического оборудования и питательного тракта;
- правильный выбор конструкционных коррозионностойких материалов;
- эффективная консервация оборудования во время простоев.

Однако даже выполнение всего комплекса приведенных мероприятий не дает полной гарантии, что проточная часть турбин не будет содержать тех или иных отложений.

9.7 Образование отложений в конденсаторах турбин

Используемые для охлаждения конденсаторов природные воды, кроме истинно-растворенных примесей, содержат коллоидные и грубодисперсные вещества, а также растительные и животные организмы. Попадая в систему технического водоснабжения, природная вода под действием специфических факторов изменяет свой физико-химический и биологический состав, что может привести к образованию отложений в конденсаторах турбин и на оросителях градирен.

Основными показателями качества охлаждающей воды, способствующими загрязнению внутренних поверхностей трубок конденсаторов турбин и оросителей градирен являются:

- склонность к выделению нерастворимых солей при нагреве воды в конденсаторе;
- наличие микро-и макроорганизмов, способных поселяться и развиваться на поверхностях теплообмена;
- наличие механических взвесей (шлама, ила, песка и т.д.), которые могут оседать, особенно в присутствии микроорганизмов, на поверхности трубок конденсаторов.

Загрязнение конденсаторов турбин отложениями минерального и органического характера приводит к ухудшению вакуума в конденсаторах турбин и, как следствие, к значительному перерасходу топлива, а в ряде случаев – к ограничению мощности турбин. Отложения карбонатной накипи на оросителях градирен снижают охлаждающий эффект градирни и могут привести к разрушению оросителей. Кроме того, образующиеся в конденсаторах турбин отложения способствуют интенсификации процессов коррозии металла трубок.

В большинстве случаев отложения в конденсаторах турбин содержат минеральные и органические вещества и по преобладанию отдельных компонентов могут быть условно классифицированы на :

- карбонатные – с преобладанием соединений кальция в кристаллической форме в виде CaCO_3 и частично $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 ;
- органические – с преобладанием органических соединений в виде живых водных микро- и макроорганизмов;
- смешанные – состоящие из микроорганизмов, соединений кальция, магния, железа, алюминия, кремнекислоты и др.;
- наносные – содержащие значительное количество окислов алюминия, кремнекислоты, железа и продуктов распада водных организмов.

Способ обработки воды в целях предотвращения загрязнений конденсаторов турбин выбирается в зависимости от характера отложений, качества охлаждающей воды, условий работы системы охлаждения. Кроме анализа отложений выполняется химический и биологический анализ воды.

Главной причиной образования карбонатной накипи является бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который при небольшом нагревании воды и потере ею углекислоты легко разлагается и превращается в малорастворимый карбонат кальция CaCO_3 , выпадающий в осадок. Однако до достижения определенной концентрации бикарбоната кальция в воде, названной предельно допустимой, которая зависит от химического состава и температуры нагрева воды в системе образования накипи не происходит. Сущность методов предотвращения карбонатных отложений заключается в соблюдении этого условия и подразделяется на :

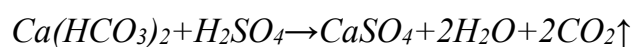
- продувку системы охлаждения;

- обработку воды серной кислотой;
- фосфатирование воды и т.д.

Сущность метода продувки заключается в сбросе оборотной воды из системы охлаждения и соответствующей подпитке ее свежей добавочной водой. Продувкой можно регулировать степень упаривания воды в системе и при соответствующей карбонатной жесткости добавочной воды обеспечить безнакипный режим.

Однако этот метод целесообразен лишь в том случае, если затраты на дополнительную подачу воды, включая ее стоимость и дополнительные трубопроводы меньше затрат на химическую обработку воды.

Обработка воды серной кислотой. При этом происходит перевод части карбонатной жесткости в постоянную жесткость



Обработку можно проводить как серной, так и соляной кислотой. Предпочтения отдано серной кислоте как менее дефицитной, более дешевой и не агрессивной в концентрированном виде к стали, что позволяет ее транспортировать, хранить и дозировать с помощью оборудования, выполненного из стали.

Для предотвращения накипобразования в системе необходимо уменьшить карбонатную жесткость воды серной кислотой до такого остаточного значения, которое после упаривания не превысит предельно допустимую карбонатную жесткость охлаждающей воды при подкислении.

В результате подкисления концентрация бикарбонатов в охлаждающей воде может быть снижена до сколь угодно малого значения, обеспечивающего отсутствие накипи в системе. Однако при значительном снижении концентрации бикарбонатов вода может быть переокислена кислотой, что вызовет интенсификацию коррозии оборудования. Во избежание этого «Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей» установлена остаточная карбонатная жесткость добавочной воды, которая должна быть не менее 0,5-1,0 мг-экв/кг.

Фосфатирование воды. Суть данного метода заключается в добавлении к воде небольших количеств различных фосфатных соединений, которые тормозят кристаллизацию карбоната кальция. Для этой цели используют неорганические полифосфаты (гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия) и органические фосфаты, такие как ОЭДФК. Фосфатный раствор подают непосредственно в циркуляционную или добавочную воду.

Применяют также комбинированную обработку (серная кислота и фосфаты), если по отдельности они не подходят, известкование.

Предотвращение образования органических отложений.

Обработка охлаждающей воды хлором устраняет органическую часть отложений со стенок трубок теплообменников. Хлорирование применяют как в оборотной, так и прямоточной системах охлаждения.

Для этой цели возможно использование жидкого хлора, хлорной извести, гипохлорита натрия и других веществ, содержащих активный хлор.

Для предотвращения образования органических отложений хлорирование воды необходимо вести периодически. Периодичность и продолжительность подачи хлора зависят от интенсивности роста водных организмов на поверхности теплообмена, химического состава охлаждающей воды, времени года, режима эксплуатации конденсаторов и других факторов и устанавливается экспериментально. В среднем интервалы между подачами хлора составляют от 2 до 24 ч и более, а продолжительность – от 15 до 60 минут.

Основными показателями режима хлорирования является количество хлора на выходе из конденсатора. Согласно «Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей», это количество не должно превышать 0,5 мг/кг.

Шариковая очистка поверхности охлаждения конденсаторов турбин является наиболее перспективной. Эластичные шарики из губчатой резины диаметром на 1,0÷1,5 мм больше диаметра очищаемых трубок при прохождении по ним за счет плотного прилегания к стенкам препятствуют отложениям загрязнений любого характера. Применение этого способа очистки как профилактического средства поддержания в чистоте конденсаторных трубок позволяет избежать за весь период эксплуатации ухудшения вакуума в конденсаторе из-за загрязнений, а также исключить трудоемкие механическую или кислотную очистки конденсаторных труб.

Система шариковой очистки (СШО) состоит из фильтра предварительной очистки воды от крупного мусора, насоса отмывки фильтра, шарикоулавливающего устройства, предназначенного для сбора и возвращения шариков в цикл, насоса для циркуляции шариков, загрузочной камеры для введения шариков в контур циркуляции, а также сбора и удаления отработавших шариков, электрифицированной арматуры и средств автоматизации системы.

Шарики выпускаются диаметрами 24, 26, 28 и 30 мм различной твердости: мягкие, нормальной твердости, твердые, повышенной твердости и сверхтвердые шарики. Часть шариков может выпускаться с корундовым пояском. Твердость шариков выбирается в зависимости от разности давлений охлаждающей воды до и после конденсатора (гидравлического сопротивления), характера и интенсивности отложений, режимов работы оборудования и др.

Количество шариков одноразовой загрузки составляет 8-10 % от количества трубок в конденсаторе. Шарики могут работать непрерывно или периодически (1-2 ч в смену, сутки и т.д.) в зависимости от вида отложений в трубках, интенсивности загрязнения, химического состава охлаждающей воды.

9.8 Образование активных и неактивных отложений в системах ядерных энергетических реакторов

Поступление примесей в пароводяной тракт АЭС с конденсатом турбин и подпиточной водой

Конденсат турбин является основной составляющей питательной воды ядерных энергетических установок, поэтому значительная масса загрязнений в пароводяной тракт АЭС, так же как и ТЭС, поступает с ним. Одной из причин загрязнения конденсата являются присосы в вакуумную систему охлаждающей воды вследствие неплотностей в трубках конденсаторов. Второй причиной загрязнения является присос воздуха в конденсатосборники и всасывающие трубопроводы конденсатных насосов, реже в первой ступени подогревателей низкого давления, паровое пространство которых находится под вакуумом. Присос воздуха является основным источником загрязнения конденсата кислородом, что в свою очередь составляет главную причину коррозии трубок из медных сплавов.

Присос охлаждающей воды является главным источником загрязнения конденсата солями кальция, магния и натрия, хлоридами, сульфатами, силикатами, карбонатами и гуминовыми веществами. Количество загрязнений определяется составом охлаждающей воды и присосом, но даже при «разрешенной» жесткости конденсата 0,5 мкг-экв/л поступление кальция и магния в питательную воду на блоке мощностью 1000 МВт составляет более 50 г/ч.

Другой причиной загрязнения конденсата турбин является смыв продуктов коррозии (в основном окислов железа) с парового тракта ВВЭР. Загрязнение особенно велико при пуске блока. Содержание железа в первые часы после начала работы турбины доходит до 10 – 20 мг/л.

Третьей причиной загрязнения конденсата является коррозия материалов конденсатного тракта, в основном трубных пучков конденсаторов турбин и теплообменников системы регенерации. Для уменьшения поступления загрязняющих веществ в питательную воду с конденсатом турбин он должен подвергаться очистке на ионитных фильтрах.

Подпиточная вода подается на блок для компенсации пароводяных потерь. Подпитка второго контура двухконтурной АЭС производится обессоленной водой, загрязняющие вещества в которую могут попасть только в результате нарушения работы водоочистки: истощения ионитных фильтров последней ступени, попадания в обрабатываемую воду регенерационных растворов вследствие пропуска арматуры или ошибочных действий персонала. Основными загрязнениями являются ионы натрия и силикаты.

Подпитка первого контура двухконтурной АЭС крайне мала и не может быть существенным источником загрязнения.

Качество подпиточной воды в соответствии с ПТЭ должно быть таким, чтобы не ухудшать качество питательной воды. Подпитка, как правило, производится в кон-

денсаторы турбин с целью дополнительной очистки подпиточной воды совместно с конденсатом.

Причины загрязнения питательной воды ядерных установок продуктами коррозии рассмотрены в главе X. Основными загрязнениями являются окислы железа и меди, в меньшем количестве присутствуют соединений цинка, кобальта, хрома.

Вынос продуктов коррозии в воду находится в зависимости от скорости коррозии конструкционных материалов. Доля продуктов коррозии, перешедших в воду (вынос), зависит от материала корродирующей поверхности, содержания кислорода, температуры и pH среды, скорости движения теплоносителя и других факторов.

После пуска блока слой ржавчины интенсивно размывается и окислы железа переходят в воду. Скорость выноса в этот период составляет $0,4 - 0,7 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. В дальнейшем скорость выноса снижается в основном за счет уменьшения скорости коррозии.

Низколегированные стали в отношении выноса продуктов коррозии существенно-го преимущества перед углеродистой сталью не имеют.

Резко снижается вынос продуктов коррозии при подщелачивании воды. При $\text{pH}=9$ (питательная вода при аммиачно-гидразинном режиме) скорость выноса составляет примерно $0,003 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, т. е. снижается на два порядка.

Объясняется это отчасти снижением скорости коррозии, но в основном образованием более прочной защитной пленки при работе оборудования в воде с повышенным pH. Напротив, при снижении pH ниже 7 вынос продуктов коррозии резко возрастает: примерно вдвое при $\text{pH} = 5$ и в $5 \dots 10$ раз при снижении pH до 4.

Переход в питательную воду цинка, кобальта, хрома и никеля намного ниже, чем железа и меди. Им можно было бы пренебречь, если бы не значительная активация указанных элементов в активной зоне реакторов и образование активных отложений вне активной зоны.

Скорость выноса продуктов коррозии нержавеющей стали на порядок ниже, чем углеродистой. Объясняется это ее высокой коррозионной стойкостью. Наличие облучения не изменяет скорости выноса продуктов коррозии.

В воде первого контура реактора типа ВВЭР при вводе $12 - 18 \text{ г}/\text{л}$ борной кислоты увеличивается вынос продуктов коррозии, причем с низколегированных сталей он ниже, чем с углеродистой, что связано с более высокой скоростью коррозии последней.

Для устранения этого влияния борной кислоты ее нейтрализуют добавлением щелочи и аммиака, при этом вынос продуктов коррозии снижается на два порядка и составляет около $7 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Мал при этом и вынос продуктов коррозии нержавеющей стали $2 - 3 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Скорость выноса продуктов коррозии циркония в воду первого контура реактора ВВЭР также мала и составляет $3 - 4 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Все продукты коррозии конструкционных материалов, перешедшие в питательную и циркуляционную воду, поступают в парогенераторы. Несмотря на то, что максимальное содержание продуктов коррозии в питательной воде наблюдается при пус-

ке и в начальный период эксплуатации блока, основная масса загрязнений поступает в парогенераторы в период стационарной работы, когда содержание продуктов коррозии в питательной воде относительно мало. Объясняется это большей продолжительностью стационарной работы блока по сравнению с временем пуска.

При работе блока мощностью 1000 МВт и содержании продуктов коррозии в пределах нормы в парогенераторы в сутки поступает до 2,5 кг железа и до 0,5 кг меди.

9.9 Образование отложений на твэлах реактора

Отложения на теплопередающих поверхностях реакторов, в частности на оболочке твэлов, приводят к уменьшению коэффициента передачи и вследствие этого к повышению температуры оболочек, что может вызвать выход твэла из строя. Образование отложений находится в прямой зависимости от выноса продуктов коррозии, т.е. от поступления в реакторы с питательной водой загрязняющих веществ.

Причиной образования отложений являются физико-химические процессы, протекающие вблизи теплопередающей поверхности, в результате которых образуются твердые частицы, способные отлагаться и удерживаться теплопередающей поверхностью.

Ниже рассмотрены процессы, приводящие к образованию отложений на твэлах, охлаждаемых водой под давлением.

Продукты коррозии, перешедшие в воду, находятся в растворенной и нерастворенной формах. Нерастворимые продукты коррозии, имеющие размеры частиц более 10 мкм, вероятнее всего, осадут в застойных зонах и зонах с пониженной скоростью циркуляции воды, например, деаэраторах.

Высокодисперсные продукты коррозии и вещества, находящиеся в растворенном и коллоидном состояниях, разносятся водой и отлагаются на поверхности основного контура циркуляции. Только небольшая часть продуктов коррозии (около 2 % общего количества) взвешена в циркуляционной воде. Около 40—50% в виде прочной пленки прилипает к поверхности металла и около 10—15% удаляется системой очистки циркуляционной воды.

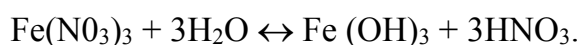
Химический состав отложений определяется материалом как основного первого контура циркуляции, так и (даже в большей степени) конденсатно-питательного тракта. Основную массу отложений (более 70%) составляют окислы железа в виде γ - Fe_2O_3 , далее следуют окислы никеля и хрома. При наличии в конденсатном тракте большого количества деталей из медных сплавов в отложениях присутствует до 30 % окислов меди и до 20 % окиси цинка.

Изменение значения pH и содержания кислорода в воде оказывает существенное влияние и на коррозию конструкционных материалов, и на вынос продуктов коррозии. Логично было бы предположить подобное влияние этих факторов на скорость отложений. На практике же наблюдается иная картина; при $\text{pH} = 7$ и большом содержании кислорода (вода основного контура циркуляции реактора при нейтральном кислородном водном режиме) отложения малы. Они представляют собой рыхлый

слой окислов железа, толщина плотно фиксированной пленки составляет около 0,3 мкм, теплопередача оболочки твэлов заметно не ухудшается, случаев их пережога не отмечено. При аммиачно-гидразинном водном режиме с высоким значением рН циркуляционной воды на твэлах образуются значительные отложения с низкой теплопроводностью, отмечались случаи пережога оболочек твэлов. Аналогичная картина наблюдается на ТЭС, где после перевода блоков с аммиачно-гидразинного на нейтральный кислородный режим скорость роста отложений на теплопередающих поверхностях котлов снизилась в 3–4 раза, уменьшилось и число случаев пережога котельных труб.

Очевидно лишь, что при нейтральном водном режиме продукты коррозии, содержащиеся в воде в виде окислов различной степени дисперсности, вместе с водой проходят через активную зону реактора, не прикипая к оболочкам твэлов. В дальнейшем частицы, по-видимому, соединяются друг с другом, укрупняются и оседают в застойных зонах.

При аммиачно-гидразинном водном режиме вследствие радиолиза аммиака в присутствии кислорода образуется азотная кислота с концентрацией до 1,5 мг/л. Это снижает значение рН при 300 °С примерно до 4,8. Кислота не нейтрализуется аммиаком, который при высокой температуре малодиссоциирован. Продукты коррозии частично взаимодействуют с азотной кислотой с образованием нитратов, которые гидролизуются по реакции



Гидроокись железа в момент выделения является накипеобразователем. Максимальное осаждение продуктов коррозии происходит в зоне кипения.

С одной стороны, большая скорость циркуляционной воды за счет высокой турбулентности потока увеличивает частоту столкновений частиц со стенками и между собой, что может способствовать коагуляции и отложению частиц. С другой стороны, более высокая скорость потока может оказать эрозионное воздействие на отложения. Из этого следует, что должна существовать такая скорость потока, при которой скорость отложения максимальна. В действительности отмечено, что отложения происходят главным образом в местах со скоростью движения теплоносителя около 5 – 6 м/с.

Увеличение теплового потока однозначно приводит к росту отложений. Это наиболее наглядно проявляется в виде заметного увеличения количества отложений на оболочках твэлов в центре активной зоны по сравнению с количеством отложений на периферийных участках, где ниже уровень энергосвечения.

Наблюдается аналогичная зависимость и от плотности потока тепловых нейтронов. Замечено, что количество отложений при облучении примерно в 2 раза больше, чем при тех же условиях, но без облучения.

Количество отложений зависит от материала, на котором откладываются продукты коррозии. Скорость отложения продуктов коррозии на сплавах циркония зависит

также от свойств защитной пленки двуокиси циркония. При изменении цвета защитной плёнки с черного на светло-серый скорость отложения увеличивается более чем в 3 раза.

В реакторах, использующих мягкое регулирование растворами борной кислоты, изменение скорости потока циркуляционной воды в диапазоне 2–6 м/с не влияет на скорость отложения. Продукты коррозии отлагаются преимущественно на нержавеющей стали, однако в условиях нормальной работы реактора, когда концентрация продуктов коррозии в воде первого контура мала, отложения на сплавах циркония (оболочки твэлов) и нержавеющей стали примерно одинаковы и малы по абсолютному значению.

Скорость отложения продуктов коррозии зависит от многих причин, но в значительной мере определяется их концентрацией в воде, скоростью вывода их из контура и коррозией конструкционных материалов самого контура. Снижение содержания продуктов коррозии в теплоносителе в начальный период может быть достигнуто проведением тщательных водных отмывок основных контуров перед пуском блока.

Меры предотвращения отложения продуктов коррозии в первом контуре блока с реактором типа ВВЭР могут включать в себя:

- заполнение контура деаэрированной водой с добавлением гидразина;
- повышение рН циркуляционной воды добавлением аммиака;
- поддержание оптимального водного режима в процессе эксплуатации, в том числе подавление радиолиза;
- консервацию оборудования в период стоянки реактора;
- непрерывное удаление продуктов коррозии из циркуляционной воды на внутриконтурной очистке.

9.10.Образование радиоактивных отложений вне активной зоны реактора

Из-за коррозии конструкционных материалов в основных контурах водоохлаждаемых ядерных реакторов возникла проблема, не встречавшаяся ранее в тепловой энергетике. Продукты коррозии, отложившиеся в активной зоне реактора, активируются в нейтронном поле. При последующем выносе радиоактивных продуктов коррозии и распространении их по контуру циркуляции появляются источники радиоактивного излучения за пределами активной зоны, действие которых не прекращается и после остановки реактора.

Во время работы реактора основным источником активности вне активной зоны являются короткоживущие радионуклиды, образующиеся за счет активации как самой воды, так и всех примесей, циркулирующих вместе с водой через активную зону. Кроме того, источником активности могут быть продукты деления урана, в частности радиоактивные благородные газы и йод, которые поступают в воду в основном через дефекты в оболочке твэла, а также продукты деления топлива, загрязняющего внешнюю поверхность твэлов при их изготовлении.

Собственная активность теплоносителя после остановки реактора быстро падает, количество продуктов деления в контуре может удерживаться на заданном уровне за счет строгого контроля герметичности оболочек твэлов, активность же продуктов коррозии увеличивается по мере длительности работы реактора, так как загрязнение контура продуктами коррозии неизбежно.

Радиационная обстановка на оборудовании основного контура циркуляции после остановки реактора в основном (на 90%) обусловлена наличием Co-60.

Для того чтобы радионуклид оказался на стенке контура вне активной зоны, он должен:

- в результате коррозии перейти с поверхности металла в теплоноситель;
- вместе с теплоносителем попасть в активную зону реактора, отложиться в ней и провзаимодействовать с нейтроном;
- перейти в теплоноситель и с его помощью перенестись к участку контура вне активной зоны;
- отложиться на поверхности контура.

Опыт эксплуатации АЭС показывает, что в контуре циркуляции водоохлаждаемых реакторов происходит постоянная миграция активных продуктов коррозии, присутствующих в теплоносителе в растворенной, коллоидной и взвешенной формах.

Переход продуктов коррозии в циркуляционную воду происходит в результате отслаивания коррозионной пленки или смыва продуктов коррозии при изменении теплового и гидравлического режимов, в частности при пуске и остановке реактора, за счет растворения продуктов коррозии в теплоносителе, при переходе ядер отдачи, например при реакции $^{58}\text{Ni}(n, p) ^{58}\text{Co}$ и $^{54}\text{Fe}(n, p) ^{54}\text{Mn}$ с поверхности активной зоны в воду или в процессе обмена радионуклидами между теплоносителем и коррозионной пленкой.

Отложение продуктов коррозии на поверхности контура вне активной зоны может происходить в результате:

- механического оседания крупнодисперсных частиц в застойных зонах с пониженной скоростью циркуляции;
- адгезии частиц к поверхности контура;
- адсорбции продуктов коррозии поверхностью контура;
- образования кристаллов при повышении концентрации растворимых продуктов коррозии;
- коагуляции продуктов коррозии в потоке теплоносителя и их последующего осаждения.

Механическое отстаивание крупнодисперсных частиц в застойных зонах приводит к образованию локальных скоплений шлама («ловушки шлама») с высокой активностью.

Адгезия (прилипание) – типичный процесс взаимодействия взвешенных частиц продуктов коррозии с поверхностью контура, обусловленный действием молекулярных сил притяжения. Прилипнуть к поверхности контура способны микрочастицы, у

которых силы притяжения больше их собственного веса. Помимо сил притяжения на частицы действуют противоположные по направлению силы, которые увеличиваются с ростом размера частиц и скорости воды. Мелкие частицы, прилипшие к поверхности контура, способны срастаться между собой, превращаясь в частицы большого размера, которые при некоторой скорости воды отрываются и уносятся. Таким образом, процесс адгезии носит динамический характер.

Хотя продукты коррозии конструкционных материалов обладают очень малой растворимостью в воде, их перенос в растворенной форме играет важную роль в распространении и накоплении радиоактивности в контуре. Растворенные примеси могут адсорбироваться поверхностью контура, при этом они стремятся занять всю площадь контура. Одновременно с адсорбцией протекает обратный процесс – десорбция, интенсивность которой увеличивается с ростом отложений. Таким образом, спустя некоторое время, наступает динамическое равновесие.

Адсорбция ионов значительно зависит от pH среды. Практически для каждого иона существует область значений pH, выше и ниже которой адсорбция снижается. Ионы Ce^{3+} , Cr^{3+} , Ru^{3+} наиболее полно адсорбируются на нержавеющей стали в нейтральной среде ($\text{pH} = 6\div 7$), в то время как ионы Co^{2+} , Zn^{2+} , Cs^+ – в щелочной ($\text{pH} > 8$). Адсорбция кобальта на окисных пленках увеличивается с увеличением температуры. Аналогично ведут себя железо и никель.

Так как система внутриконтурной очистки удаляет только небольшую часть поступающих в контур продуктов коррозии, возникающий вследствие упаривания избыток растворенных веществ переходит в твердое состояние путем образования частиц в толще воды.

Продукты коррозии в теплоносителе образуют высокодисперсные частицы, по своим размерам относящиеся к коллоидным. Поверхности частиц приобретают заряд благодаря адсорбции ионов из теплоносителя. В кислой среде, когда концентрация ионов H^+ больше, чем ионов OH^- , на поверхности частиц образуются преимущественно положительно заряженные ионы Fe^{2+} , в щелочной среде, наоборот, отрицательно заряженные ионы FeO_2^- . Таким образом, частицы могут менять свой заряд в зависимости от pH воды. Существует, очевидно, значение pH, при котором заряд частицы равен нулю. Для окислов железа такое условие выполняется в диапазоне $\text{pH} = 6\div 8$, для меди при $\text{pH} \approx 9,5$, для никеля и кобальта при $\text{pH} = 10\div 12$. Снижение заряда способствует коагуляции частиц, т. е. объединению их в более крупные агрегаты, способные осаждаться на поверхности контура.

Таким образом, осаждение активных и неактивных продуктов коррозии железа за счет коагуляции коллоидов наиболее полно происходит при $\text{pH} \approx 7$, т. е. при нейтральном водном режиме, в то время как осаждение продуктов коррозии меди, никеля и кобальта – при повышенном pH, т. е. при аммиачно-гидразинном режиме.

Существенную роль в образовании радиоактивных отложений вне активной зоны реактора играют переходные режимы, т. е. пуски и остановки основного оборудования блока, подъем и снижение нагрузки. Концентрация продуктов коррозии в циркуляционной воде при переходных режимах возрастает до 2–3 мг/л, причем рост кон-

центрации происходит пикообразно, пики в основном совпадают по времени с пуском и остановкой главного циркуляционного насоса и изменением расхода циркуляционной воды.

В качестве мероприятий, снижающих радиоактивное загрязнение оборудования основного контура циркуляции теплоносителя вне активной зоны, в практике эксплуатации АЭС применяются выбор и поддержание рационального водного режима и интенсивный вывод из контура радиоактивных отложений.

9.11 Распределение отложений по длине парогенераторов АЭС

Основными загрязнениями питательной воды, поступающей в парогенератор, являются соли жесткости, кремниевая кислота, хлориды, натрий, сульфаты, уголекислота с воздухом, поступающие с подпиточной водой и присосами охлаждающей воды в конденсаторы турбин, а также кислород, поступающий за счет присосов воздуха в вакуумную систему турбин, и продукты коррозии углеродистой стали и медных сплавов.

Парогенератор является конечным участком тракта питательной воды (питательного тракта). Растворенные вещества в концентрированном виде удаляются из него с продувочной водой (и незначительное количество с паром). Основная часть продуктов коррозии питательного тракта и самого парогенератора остается внутри него в виде отложений на трубках и поверхностях корпуса. Вместе с продувкой может удаляться сравнительно небольшая часть взвешенных мелкодисперсных продуктов коррозии, которые смогут достичь продувочных штуцеров парогенератора раньше, чем выпадут на поверхностях нагрева. Шлам, осевший в нижней части корпуса парогенератора, может быть удален только из зон, непосредственно расположенных вблизи продувочных штуцеров. Специфическая конструкция опор трубных пакетов и их расположение относительно продувочных штуцеров практически исключают удаление шлама с большей части поверхности корпуса парогенератора без применения химической промывки. Зазор между корпусом и опорами пакетов труб составляет около 20 мм (50 мм в нижней части). Уже после первого пуска блока они оказываются перекрытыми продуктами коррозии питательного тракта и другими загрязнениями, смытыми в парогенератор, так что зоны возле днищ, отделенные от штуцеров четырьмя рядами опор пакетов, становятся по существу недренируемыми «грязевиками».

9.12 Удаление отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС

При удалении с внутренних поверхностей нагрева теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС различных видов отложений возможно применение как механического и химического способов очистки.

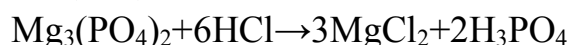
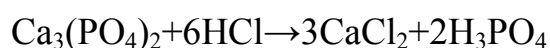
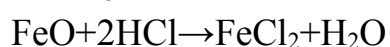
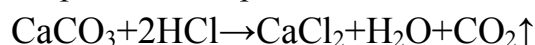
Механические способы очистки заключаются в удалении накипи и рыхлых отложений с помощью специальных инструментов с электро-или пневмоприводом, ли-

бо вручную. К недостаткам данного способа можно отнести: высокую трудоемкость; необходимость вскрытия и продолжительной остановки оборудования; невозможность тщательной очистки элементов сложной конфигурации. Используются при эксплуатационной очистке барабанных котлов малой производительности и вспомогательного оборудования.

Химический способ заключается в обработке отложений специальными моющими растворами.

Сущность метода химической очистки заключается в том, что кислоты, вступая во взаимодействие с отложениями в процессе промывки оборудования, растворяют их, переводя нерастворимые в воде соли в растворимые.

Карбонатные, фосфатные и железистые отложения хорошо удаляются 4-6 % – ным раствором, ингибированной соляной кислоты по реакциям:



В таблице 9.1 приведен перечень основных реагентов для проведения химических очисток энергетического оборудования.

Таблица 9.1 – Реагенты для химической очистки теплоэнергетического оборудования

Кислота	Концентрация раствора	Температура, °С	Ингибиторы	Отложения
1. Соляная HCl	4 – 7%	20-80	0,5-1 % уротропин, КИ-1 (катапин) В-1, В-2, ПБ-5	CaCO ₃ (необходимо предусмотреть отвод газов или пеногаситель) Железистые, фосфатные
2. Серная H ₂ SO ₄	5 – 10%, - циркуляция, 8 – 10% - метод травления	20-60	0,1 % КИ-1 (катапин) или катапин +0,05% тиуран, можно использовать 1 % уротропин, 0,1% КИ +0,3% ТИ (тиамочевина)	Нельзя использовать для растворения CaCO ₃ , т.к. образуется CaSO ₄ (гипс)
3. Сульфаминовая NH ₂ SO ₂ OH	Потребность в 3 раза больше, чем серной	60-100	0,1 % ОП-7 (ОП-10) +0,0117 % каптакс	Растворяет все виды отложений
4. Плавиковая HF NH ₄ HF ₂ + H ₂ SO ₄	1:1	70	Серасодер., азотист. и др.	Окалина силикатные накипи

Окончание таблицы 9.1

5. Уксусные муравьиные кислоты	1:10	До 100	ОП+каптакс ОП+тиуран КИ+каптакс КИ+тиуран	До 500 г/м ³ не вызывает коррозию
6. Адипиновая, щавелевая кислоты	3 %	До 100	-	Сажевые (1000 г/м ²)
7. Лимон, винная кислоты	3-4 %	До 100	- pH=4	До 500-700 г/м ²
8. тр. Б, ОДЭФК, ЭДФК	10 г/л	100-120	- pH=3	Моющая способность до 500 г/м ²
9. Композиции на основе комплексонов		100	pH=3-4	Оксиды железа

Для уменьшения коррозионного воздействия на металл при проведении химических промывок в моющие растворы добавляют ингибиторы коррозии, которые тормозят катодный или анодный процесс или оба одновременно. Подбор ингибиторов и их смесей осуществляют экспериментально, применительно к конкретным условиям химической очистки. Предпочтение отдают хорошо растворимым веществам, которые могут вводиться в незначительных концентрациях, являются недефицитными и недорогими. К основным ингибиторам, применяемым на ТЭС и АЭС можно отнести уротропин, катапин, каптакс, формалин, ПБ-5 (продукт конденсации уротропина и анилина), поверхностно-активные вещества ОП-10 и ОП-7 и т.п.

Продолжительность воздействия кислоты и весь ход процесса очистки контролируют анализами на кислотность. Если кислотность раствора снизилась, то добавляют новую порцию кислоты. Если темп снижения кислотности рабочего раствора замедляется и концентрация кислоты стабилизируется – это свидетельствует об окончании процесса кислотной очистки.

Технология химической очистки выбирается на основе анализа химического состава и величины отложений.

Практически все моющие растворы по отношению к металлу являются коррозионно-активными. Оптимальными считаются такие методы химической очистки, которые обеспечивают сочетание высокой скорости растворения продуктов коррозии и отложений с минимальной коррозией конструкционных материалов.

Используются следующие методы проведения химических очисток:

- **метод травления** - без циркуляции раствора. Очищаемый объем заполняется выбранным моющим средством, выдерживается определенное время и сбрасывается. Эта операция повторяется несколько раз до полного удаления отложений. Метод длительный, связан с большими расходами моющих средств. Используется в основном для котлов низких параметров;

- **метод принудительной циркуляции** моющих растворов с помощью специальных насосов является значительно более эффективными и на ТЭС и АЭС применяют именно его. Кроме того для дополнительного повышения эффекта очистки, снижения концентрации моющего раствора и уменьшения времени очистки применяют подогрев растворов.

Выбор промывочной схемы, состава и температуры моющих растворов, продолжительности и режима всех операций промывки производят с учетом характера и химсостава отложений, типа оборудования, его конструктивных особенностей, рабочих параметров, свойств металла отдельных элементов.

В процессе кислотной очистки оборудования сбрасывается значительное количество растворов, содержащих различные химические компоненты (часто токсичные).

Виды химических очисток оборудования ТЭС и АЭС

На тепловых и атомных электрических станциях проводятся предпусковые химические промывки вновь пускаемых парогенераторов и энергоблоков. Их целью является удаление из смонтированного оборудования технологической окалины, продуктов атмосферной коррозии, сварочного грата, смазочных масел, земли, песка и прочих загрязнений.

Предпусковая очистка энергетического оборудования представляет собой исключительно сложный и трудоемкий процесс, проводимый в несколько этапов. Общая продолжительность очистки парогенератора и тракта питательной воды составляет от 10 до 30 дней.

Вначале проводятся скоростные водные промывки внутренних контуров для удаления загрязнений, которые слабо сцеплены с поверхностью металла – песка, рыхлых загрязнений, грата и т.д. После водных промывок проводят обработку поверхностей щелочными растворами (щелочение) для удаления из контура жиров, масел. Только после этого приступают к основному этапу предпусковой очистки – обработке отложений выбранными моющими растворами. Далее следуют этапы второй водной промывки, нейтрализации отработанной кислоты и заканчивается химическая промывка этапом пассивации очищенного металла (созданием на поверхности очищенного металла защитной окисной пленки). При предпусковой химической промывке оборудования ТЭС с котлами на давление 10 МПа и более очистке подвергаются следующие поверхности: питательные трубопроводы, деаэратор, подогреватели высокого давления с водяной стороны, водяные экономайзеры, экраны, барабаны, паропроводы перегретого пара, вторичный пароперегреватель. Котлы на давление ниже 10 МПа и водогрейные котлы подвергают только щелочению.

Для удаления продуктов коррозии и отложений, образовавшихся в процессе эксплуатации теплоэнергетического оборудования проводят эксплуатационные химические промывки. В отличие от предпусковой очистки, которая проводится один раз, эксплуатационные промывки за время службы оборудования могут повторяться многократно, в зависимости от состояния водно-химического режима данной ТЭС.

Действующими «Правилами устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов», а также инструкциями заводов-изготовителей установлены следующие значения предельного количества отложений на наиболее теплонапряженных участках нагрева к моменту останова оборудования на эксплуатационных химическую очистку:

- котлы давлением от 4 до 10 МПа – удельная загрязненность до 800 г/м², толщина отложений 0,3-0,4 мм;
- котлы давлением от 10 до 15,5 МПа – удельная загрязненность до 600 г/м²; толщина отложений – 0,2-0,3 мм
- котлы сверхкритических давлений – удельная загрязненность менее 200/м²; толщина отложений менее 0,1 мм;
- водогрейные котлы должны быть остановлены на химическую очистку при превышении гидравлического сопротивления водного тракта относительно паспортного в 1,5 раза.

Проводятся эксплуатационные промывки парогенераторов, турбин, конденсаторов, регенеративных и сетевых подогревателей. При этом в барабанных котлах чистят экономайзер, барабан, экранную систему; в прямоточных котлах – испарительную часть до встроенных задвижек; в водогрейных котлах – все поверхности водяного тракта в пределах котла; в конденсаторах турбин – поверхности со стороны циркуляционной воды, входные и выходные камеры.

Существует определенный порядок подготовки котлов химической промывке. Котел, экономайзер и пароперегреватель подвергаются тщательному осмотру. Особое внимание должно быть уделено осмотру заклепочных соединений (в клепанных барабанах), вальцовочных соединений, сварных швов, трубных досок, отверстий на теле барабана и т.д. Определяется толщина накипи, наличие коррозии и составляется акт осмотра. Кроме того, химической очистке должна подвергаться только та часть котла, поверхность которой покрыта отложениями.

Общими требованиями предъявляемыми технологии и схеме эксплуатационной очистки являются:

- обеспечение требуемой чистоты поверхностей нагрева за счет эффективного растворения отложений с одновременной защитой металла от коррозии;
- полное удаление из оборудования промывочного раствора и нерастворившихся частиц отложений и шлама за счет обеспечения необходимых скоростей движения раствора и воды при водных отмывках;
- снижение коррозионных потерь металла при воздействии моющего раствора до допустимых величин;
- защита очищенных поверхностей на период между очисткой и пуском в работу от стояночной коррозии;
- отсутствие коррозионных повреждений и сохранность эксплуатационных характеристик элементов штатного оборудования используемых для очистки (насосы, подогреватели, трубопроводы и др.);

- надежность отключения (отглушения) участков пароводяного тракта и оборудования не участвующих в химической очистке;
- организация сбора, нейтрализации и обезвреживания отработанных промывочных растворов и загрязненных вод.

Основной операцией эксплуатационной химической очистке энергетического оборудования от образовавшихся отложений является кислотная промывка, которая может осуществляться различными методами и средствами, при этом эффект очистки находится в прямой зависимости от концентрации и скорости движения моющего раствора, температуры, длительности контакта кислоты с отложениями их количественных и качественных характеристик.

Для уменьшения кислотной коррозии необходимо ограничивать время, температуру и концентрацию моющего раствора (температура порядка 60°C, концентрация кислоты не выше 6%, продолжительность её контакта с обрабатываемой поверхностью не более 4...6 часов).

9.13 Удаление радиоактивных отложений из систем энергоблоков с реакторами ВВЭР

Низкотемпературная химическая промывка и дезактивация основного контура циркуляции вместе с активной зоной

Внутренняя поверхность контуров охлаждения ядерных реакторов в процессе работы загрязняется радиоактивными отложениями. Уровень радиоактивности иногда может оказаться настолько значительным, что будет вызывать затруднения при обслуживании и ремонтах оборудования. Вопросы радиационной безопасности, связанные с переносом радионуклидов и ухудшением радиационной обстановки на АЭС, в настоящее время остаются актуальными, но недостаточно разработанными.

Химическое растворение является наиболее эффективным способом удаления отложений с внутренней поверхности теплосилового оборудования как ТЭС, так и АЭС, способ доступен для деталей и оборудования любых конфигураций и габаритных размеров. Способ может быть использован для промывки как отдельных участков, так и контура в целом. Циркуляция промывочного раствора по контуру может осуществляться главным циркуляционным насосом или временными промывочными насосами.

Химические промывки теплоэнергетического оборудования АЭС в отличие от ТЭС проводятся не только для удаления отложений с теплопередающих поверхностей, но и для дезактивации, т.е. удаления радиоактивных отложений с внутренней поверхности как оборудования, так и трубопроводов основных контуров вне активной зоны реактора. В задачу дезактивации входит растворение химическим путем не только наносного слоя продуктов коррозии, но также окисной пленки и верхнего слоя основного металла.

Окисные пленки, образующиеся на оборудовании из нержавеющей стали, обладают исключительно высокой химической стойкостью. Они не поддаются воздей-

ствию пара и воды, практически не растворяются в разбавленных минеральных кислотах. Для удаления радиоактивных пленок наиболее целесообразно применение композиций, различающихся как используемыми химическими реагентами, так и последовательностью операций обработки.

В качестве основных требований при промывках и дезактивации могут быть выделены:

- высокий коэффициент дезактивации;
- малое время операции;
- минимальный объем сбросных промывочных вод;
- низкая скорость коррозии основного металла;
- простота промывочной схемы.

Для дезактивации оборудования, выполненного из нержавеющей стали, нашел применение двухванный окислительно-восстановительный метод, заключающийся в последовательной обработке оборудования щелочным окислительным (щелочь и перманганат калия) и кислотным восстановительным (щавелевая кислота и перекись водорода) растворами при 80–90°C.

Обработка щелочным раствором предназначена для разрыхления пленки отложений посредством растворения (окисления) содержащегося в ней хрома. При обработке происходит перевод хрома в растворимый хромат (CrO_4^{2-}). При удалении хрома из окисной пленки структура ее нарушается, а это дает возможность при дальнейшей обработке кислотным раствором растворить основную часть пленки, состоящую из окислов металлов.

Недостатком щавелевой кислоты является низкая растворимость оксалатов двухвалентного железа, в результате чего на поверхности контура выпадает пленка оксалата Fe^{2+} , в которой удерживаются радионуклиды. Для устранения этого в кислотный раствор добавляется перекись водорода, которая переводит оксалаты Fe^{2+} в хорошо растворимый комплекс Fe^{3+} и исключает выпадение осадка. Кроме того, перекись водорода способствует пассивации чистой поверхности металла контура.

В процессе дезактивации продукты коррозии не полностью растворяются, значительное их количество находится в виде частиц различной степени дисперсности. Взвешенные частицы, вымытые из активной зоны реактора и поэтому имеющие большую активность, оседают в застойных зонах, в результате чего γ -фон от некоторых участков контура после дезактивации может оказаться даже выше, чем до нее.

Во избежание этого необходимо проводить непрерывную очистку дезактивирующего кислотного раствора (щелочной раствор содержит небольшое количество взвеси) с целью постоянного вывода из системы высокоактивного шлама.

Очистка проводится посредством фильтрации не менее чем 50 % раствора через *H*-катионитный фильтр, который помимо шлама улавливает радионуклиды, находящиеся в катионной форме. Как уже указывалось, основная доля активности в отложениях приходится на радионуклид Co-60 . Для того чтобы не сорбировать на фильтре железо и тем самым увеличить емкость катионита по кобальту, перекись водорода вводится в раствор перед фильтром. Образующийся комплекс трехвалентного железа

не задерживается катионитом. Это дает возможность увеличить емкость катионита по кобальту примерно в 10 раз.

Одноразовая промывка не всегда дает желаемые результаты, хотя основная масса окисной пленки переходит в кислотный раствор в первом цикле промывки. Для удаления с поверхности оборудования практически всех радиоактивных отложений промывка на практике осуществляется в три цикла. После каждой ванны (щелочной и кислотной) конур промывается чистой водой. Окончательная отмывка контура от остатков моющих веществ проводится при циркуляции горячей водой с непрерывной очисткой ее на ионитных фильтрах.

Коэффициент дезактивации, являющийся отношением γ -фона от оборудования до и после промывки, в зависимости от эффективности дезактивации составляет от 5 до 50.

Важным показателем метода дезактивации является количество жидких радиоактивных отходов, получающихся в результате промывки.

Дезактивация оборудования, в состав которого входят циркониевые сплавы, вследствие низкой коррозионной стойкости циркония в щелочных растворах проводится только раствором щавелевой кислоты с добавлением аммиака или гидроокиси калия до $\text{pH} = 2 \div 2,5$ при температуре около 90°C . Для полного растворения оксалатов двухвалентного железа на заключительной стадии промывки в раствор вводится перекись водорода. Для выведения взвешенных продуктов коррозии и кобальта часть раствора фильтруется через *H*-катионитный фильтр.

Промывка проводится за один цикл, объем жидких радиоактивных отходов превышает объем промывочного контура в 4–5 раз. Так как растворение окисной пленки в щавелевой кислоте без разрыхления ее в щелочном растворе происходит значительно слабее, коэффициент дезактивации однованного метода намного ниже и составляет для разных участков контура 2–10.

9.14 Химические отмывки парогенераторов АЭС

Химическая отмывка поверхностей парогенераторов от эксплуатационных отложений должна проводиться периодически — 1 раз в 4 года для сохранения чистоты труб со стороны второго контура. Химическая отмывка может проводиться в период работы блока на мощности при рабочих параметрах («на ходу»), а также при остановленном блоке в период планово-предупредительного ремонта (ППР). Допускается проводить химические отмывки парогенераторов другими способами по технологии, согласованной с главным конструктором парогенераторов. Необходимость отмывки парогенераторов устанавливается в каждом конкретном случае, исходя из данных по загрязненности трубного пучка и согласуется также с главным конструктором парогенераторов.

Химическая отмывка проводится в обязательном порядке при достижении удельной загрязненности 150 г/м^2 и более поверхностей трубного пучка на любом контролируемом участке.

Во избежание достижения предельного значения загрязненности 150 г/м^2 химическая отмывка «на ходу» должна проводиться при загрязненности 100 г/м^2 и менее.

Перед проведением химической отмывки парогенератора должен быть произведен контроль эффективности продувки и при необходимости поиск места закупорки шламом продувочных и дренажных линий.

Химическая отмывка поверхностей парогенераторов АЭС от эксплуатационных отложений должна проводиться периодически 1 раз в 4 года для сохранения чистоты труб со стороны второго контура.

Химическая отмывка проводится в обязательном порядке при достижении удельной загрязненности поверхности трубного пучка на любом контролируемом участке 150 г/м^2 и более.

Химическая отмывка поверхностей парогенераторов АЭС может проводиться в период работы блока на мощности при рабочих параметрах («на ходу») и при остановленном блоке в период планово-предупредительного ремонта. Допускается проводить химические отмывки парогенераторов и другими способами, но при согласовании с главным конструктором парогенератора.

Химическая отмывка парогенератора в период останова

Химическая отмывка парогенератора в период останова состоит в следующем. Технология химической отмывки трубного пучка от эксплуатационных отложений определяется химическим составом эксплуатационных отложений. Анализ эксплуатационных данных большинства блоков с ВВЭР-1000 показывает, что на поверхности трубного пучка парогенератора отложения в основном имеют железомедный оксидный состав (Fe_2O_3 — 85—90 % и CuO — 4—15 %).

Наиболее эффективным способом удаления отложений данного состава является многоэтапная отмывка с последовательным удалением оксидов меди и железа.

Технология отмывки должна предусматривать циркуляцию раствора в парогенераторе (таблица 9.2) — первый этап. На втором этапе — удаление оксидов железа — рекомендуется повышать температуру раствора до 90°C и далее до 150°C системами первого контура со сбросом пара из парогенератора в атмосферу.

Таблица 9.2. Химико-технологические параметры химической отмывки

Состав раствора и параметры процесса	Этапы отмывки			
	1	2	3	Окончательная отмывка
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), г/кг	10—30	20—30	3—10	—
Перекись водорода (H ₂ O ₂), г/кг	2—3	—	2—3	—
Гидразингидрат (N ₂ H ₄), г/кг	—	1	—	0,02
Значение pH (за счет добавки аммиака)	9,8—10,2	7,8—8,2	9,8—10,2	8,8—9,2
Хлоридионы, мкг/кг, не более	15	15	15	1—5
Температура раствора, °C	60	90	30—40	30—40
Длительность, ч	15	15	5	2

Примечания:

1. После каждого этапа отмывки раствор дренируется из парогенератора.
2. При вводе растворов на всех этапах химической отмывки разность температуры корпуса парогенераторов и температуры подаваемого раствора должна быть не более 60 °C.
3. Качество применяемых реагентов должно соответствовать требованиям соответствующих стандартов.

Необходимость повторения этапов отмывки определяется эффективностью удаления отложений (по стабилизации соединений Fe, Си) с соблюдением технологических параметров.

После проведения химической отмывки следует провести водно-механическую отмывку трубного пучка от отслоившихся отложений и шлама, затем опорожнить парогенератор.

Промывка (химическая и водно-механическая) считается законченной, если удельная загрязненность на конкретных участках трубного пучка не более 25 г/м², в межтрубном пространстве и на нижней образующей корпуса отсутствует шлам.

Химическая отмывка при рабочих параметрах «на ходу»

Метод отмывки трубного пучка парогенератора от эксплуатационных отложений при рабочих параметрах состоит в следующем:

- в процессе работы парогенератора с генерацией пара в питательную воду в течение 24 ч (одного цикла) вводится промывочный раствор. Дозирование раствора проводится по одному циклу поочередно в каждый парогенератор блока;
- в процессе дозирования раствора расход продувки парогенератора устанавливается не менее 1 % от номинальной паропроизводительности;
- выводимые из парогенератора эксплуатационные отложения направляются в спецканализацию и на фильтры СВО-5.

В качестве промывочного раствора используется ЭДТК, аммонийная или калиевая соль ЭДТК (комплексоны) и гидразингидрат. Концентрация комплексона и гидразин-

гидрата в питательной воде перед парогенератором поддерживается до 10 мг/кг и до 2 мг/кг соответственно при значении рН продувочной воды не более 10,2 и обеспечении концентрации хлоридов в рабочей среде второго контура согласно «Временным нормам». Содержание хлоридов в ЭДТК должно быть менее 0,1 % (по массе).

Конкретные промывочные композиции реагентов, длительность дозирования, концентрация в питательной воде и общая продолжительность отмывки устанавливается в зависимости от состава отложений, значения удельной загрязненности труб и получаемого эффекта отмывки.

9.15 Высокотемпературная дезактивация и химическая промывка оборудования АЭС

В основе высокотемпературной дезактивации и химической промывки оборудования АЭС лежит опыт ТЭС по эксплуатационным промывкам паровых котлов, которые проводятся с целью периодического удаления с теплопередающей поверхности отложений, образовавшихся во время работы электростанции.

По ряду причин (хорошая растворимость отложений, малая коррозия основного металла, низкие скорости циркуляции моющих растворов и т. д.) для эксплуатационных промывок применяются комплексоны, среди которых наибольшее применение нашли этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) и ее двузамещенная натриевая соль – трилон Б.

Комплексоны способны образовывать с различными катионами водорастворимые соединения, прочность которых часто выше прочности соединений с органическими кислотами, например щавелевой. Устойчивость комплексов, образуемых ЭДТК и ее солями, настолько высока, что не может быть достигнуто произведение растворимости, а это значит, что при нормальной температуре все продукты коррозии будут находиться в растворенном состоянии.

Комплексоны и образуемые ими комплексы обладают определенной термической стойкостью. Разложение ЭДТК и ее солей начинается при температуре 140–160°C, скорость термоллиза повышается с температурой. Процесс комплексования железа (переход отложений в раствор) существенно ускоряется при повышении температуры от 150 до 220°C. Верхний предел температуры при химической промывке контуров из нержавеющей стали рекомендуется брать равным 180°C.

Важным преимуществом комплексонов перед минеральными и органическими кислотами является тот факт, что при промывке ЭДТК ее соли полностью срабатываются, поэтому не требуется какого-либо избытка реагента. При использовании для промывки кислот избыток их в промывочном растворе является обязательным, а это приводит к потерям неиспользованного реагента и повышенным затратам на обезвреживание стоков.

Особенностью ЭДТК и ее солей является зависимость комплексообразующей способности для катионов различных металлов от значения рН раствора. Поэтому на практике промывку проводят композицией комплексонов с добавлением к ЭДТК какой-либо

органической кислоты: лимонной, щавелевой, адипиновой, янтарной и т. п. для получения необходимого значения рН промывочного раствора. Наиболее целесообразной считается композиция, в которой соотношение комплексона и кислоты составляет 3:1.

При использовании композиций обнаружено еще одно немаловажное преимущество. Емкость композиции по железу превышает почти в 1,5 раза суммарную емкость комплексона и кислоты при использовании их в отдельности. Это означает, что при использовании композиции суммарный расход реагентов может быть снижен.

Преимуществами высокотемпературной дезактивации является простота схемы и малая продолжительность операции – промывка может быть проведена в период остановки реактора после снижения температуры циркуляционной воды до 160–180°C. Недостатком является более низкий коэффициент дезактивации, так как удаляется преимущественно верхний наносный слой отложений, в то время как при низкотемпературной дезактивации растворяется и внутренний слой, образованный продуктами коррозии металла контура.

Хорошие результаты были получены при проведении последовательно высокотемпературной и низкотемпературной дезактивации. В первом режиме удаляется основная масса железистоокисных отложений из активной зоны реактора, в которой заключено основное, количество радионуклидов, во втором режиме – оставшиеся отложения.

Использование комплексонов дает возможность периодической очистки теплопередающей поверхности парогенераторов двухконтурных АЭС от железистоокисных отложений «на ходу», без прекращения работы блока. Комплексон дозируется в питательную воду парогенератора с концентрацией 1–2 мг/л. В результате растворяются не только железистоокисные, но и кальциевые отложения. Загрязнения удалялись с продувочной водой на переработку.

9.16 Коррозия пароводяного тракта АЭС при химических промывках оборудования

При удалении отложений с поверхности контура в промывке участвует активная зона реактора – оболочки ТВЭЛов и технологические каналы, выполненные из циркониевых сплавов.

Скорость коррозии конструкционных материалов зависит от химического состава растворов и концентрации моющих компонентов, количества циклов и продолжительности промывки, температуры и скорости циркуляции растворов.

Скорость коррозии нержавеющей стали типа Х18Н10Т за три цикла промывки составляет 3–3,5 г/(м²·ч), причем основная доля растворенного металла (около 80%) приходится на первый цикл. В последующих циклах промывки скорость коррозии резко снижается. Объясняется это, по-видимому, тем, что в первом цикле промывки растворяется преимущественно окисная пленка на поверхности стали, а в последующих циклах – верхний слой металла, скорость растворения которого, равна 0,3–0,4

г/(м²·ч). Коррозия нержавеющей стали в промывочных растворах носит равномерный характер.

Скорость коррозии циркониевых сплавов во время химической промывки контура составляет примерно 6 – 7 г/(м²·ч), утонение стенки технологических каналов за одну промывку равно примерно 60 мкм, что почти в 2 раза больше утонения стенки за время работы реактора в течение 25 лет. Скорость коррозии циркониевых сплавов в обессоленной воде после проведения химической промывки несколько возрастает, но уже через 500 ч работы реактора снижается до прежнего значения.

Скорость коррозии низколегированной стали 1Х2М при высокотемпературной химической промывке составляет 1 – 20 г/(м²·ч), а утонение стенки трубок испарителей за одну промывку 6 – 12 мкм.

Коррозия углеродистой стали марки Ст 20 в моющем растворе, состоящем из фосфорной кислоты (25 г/л) с добавкой 0,5 % комплексообразователя (трилбна Б) при 70 – 90 °С велика и составляет 450 – 500 г/(м²·ч).

Для снижения скорости коррозии углеродистых и низколегированных сталей при химических промывках в моющие растворы добавляются ингибиторы (замедлители) коррозии. Считается, что ингибиторы – сложные органические вещества – адсорбируются металлами, образуя на их поверхности пленку, в результате чего скорость коррозии значительно снижается. Так, при добавлении к указанному промывочному раствору 0,03 % ингибитора (каптакса) скорость коррозии снижается до 10 – 15 г/(м²·ч), т. е. примерно в 50 раз.

Большое внимание уделяется вопросам снижения коррозии конструкционных материалов. Одним из основных требований к моющему раствору и режиму промывки является низкая скорость коррозии материалов, особенно в активной зоне реактора.

ГЛАВА X. КОРРОЗИЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ТЭС И АЭС

10.1 Основные положения по коррозии металлов в теплоэнергетике.

Термин «коррозия» берет начало от латинского слова «corrodere» - разъедать.

Любой коррозионный процесс приводит к изменениям в свойствах конструкционных материалов. Результатом этого процесса является постепенное разрушение металлов. Экономические потери, связанные с коррозией металлов, определяются не столько стоимостью прокорродировавшего металла, сколько стоимостью ремонтных работ, убытками за счет простоя оборудования, затратами на ликвидацию последствий аварии. В большинстве стран потери от коррозии оставляют 4-6 % национального дохода.

Часть этих затрат неизбежна, т.к. нереально полностью исключить все коррозионные разрушения, но можно значительно сократить коррозионные потери за счет лучшего использования на практике накопленных знаний о коррозионных процессах и методах защиты от них теплоэнергетического оборудования.

Понятие «коррозия металлов» включает большую группу химических или электрохимических процессов, приводящих к разрушению металла. Эти процессы резко отличаются друг от друга по внешним проявлениям, по условиям и средам, в которых они протекают, но результат общий – разрушение металла. Так как внешняя среда соприкасается с металлом у его поверхности, все виды коррозионных повреждений начинаются с поверхности.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов, вследствие чего большинство из них встречаются в природе в окисленном состоянии. Исключение составляют золото, платина, серебро, иридий, палладий. Таким образом, коррозию можно определить как самопроизвольный процесс, протекающий при взаимодействии металла с окружающей средой и сопровождающийся его разрушением.

Коррозия протекает на границе раздела двух фаз «металл-окружающая среда» и состоит, как минимум, из 3-х основных многократно повторяющихся стадий:

- подвода коррозионных агентов к поверхности раздела фаз;
- собственно реакции взаимодействия металла с коррозионной средой, итогом которой является переход некоторого количества металла в окисленную форму с образованием продуктов коррозии, а коррозионного агента – в восстановленную форму;
- отвода продуктов коррозии из зоны реакции.

Различают общую и местную формы коррозионных разрушений металла.

Общая (равномерная) коррозия охватывает всю или почти всю поверхность металла, находящегося под действием агрессивной среды. Равномерная коррозия протекает примерно с одинаковой скоростью по всей поверхности металла.

Общая коррозия характеризуется умеренной интенсивностью износа, но большими масштабами воздействия на поверхности пароводяного тракта ТЭС и АЭС. Дан-

ный вид коррозии приводит к загрязнению теплоносителя и, как следствие, к активизации образования железосодержащих отложений в парогенераторах и турбинах. Кроме того происходит равномерное утонение стенок трубопроводов и теплообменного оборудования. Все эти факторы приводят к уменьшению ресурса, снижению эффективности работы тепломеханического оборудования, росту затрат по предотвращению отложений и выполнению контрольно-диагностических мероприятий.

Для АЭС продукты коррозии, отложившиеся в активной зоне реактора, активизируются в нейтронном поле. При последующем выносе радиоактивных продуктов коррозии и распространении их по контуру циркуляции они становятся источниками радиоактивного излучения за пределами активной зоны. Их действие не прекращается и после остановки реактора.

В итоге можно заключить, что появление и развитие общей (равномерной) коррозии снижает надежность и долговечность работы трубопроводов и тепломеханического оборудования ТЭС и АЭС.

Местная (локальная) коррозия на поверхности металла протекает с различной скоростью, в результате чего коррозионные разрушения концентрируются на определенных участках. Чем больше степень локализации коррозии, тем она опаснее из-за большой скорости проникновения вглубь металла. В результате это может приводить к образованию свищей и возникновению аварийных ситуаций. Экономические потери от локальной коррозии складываются из затрат на ликвидацию последствий коррозионных разрушений, ущерба от вынужденного простоя оборудования, затрат на контрольно-диагностические мероприятия.

Можно выделить следующие основные типы местной коррозии:

1. пятнами – коррозия в виде отдельных пятен относительно больших размеров по площади, но небольшой глубины.
2. язвинами – коррозия островными участками меньших размеров, чем при коррозии пятнами, но значительно большей глубины.
3. точечная – коррозия в виде точечных поражений.
4. сквозная – сквозное поражение стенки металла.
5. межкристаллитная – распространяется по границам зерен металла.
6. транскристаллитная – трещины распространяются не только по границам кристаллов, но и перерезают их.

На поверхности энергетического оборудования, соприкасающегося с водой и паром, могут иметь место все указанные формы и типы коррозионных разрушений в различных модификациях и сочетаниях.

По механизму протекания процесса окисления металла коррозию подразделяют на химическую и электрохимическую.

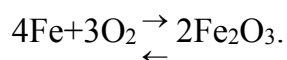
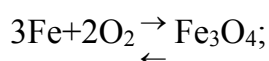
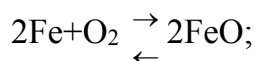
Химическая (или газовая) коррозия протекает в результате непосредственного окисления котельного металла при контакте его с перегретым паром или сухим газом при высоких температурах и не сопровождается возникновением электрического тока. В процессе химической коррозии окисление металла и восстановление окислительного компонента среды происходят одновременно. Окислы образуются непо-

средственно на поверхности, покрывая металл окисной пленкой. Свойства полученной окисной пленки оказывают решающее влияние на дальнейшее развитие химической коррозии. Когда первичный слой окислов образует сплошную пленку, она будет тормозить в дальнейшем окисление металла, так как реагирующие вещества должны будут диффундировать через пленку. Если окисная пленка получается пористой, она не сможет препятствовать контакту реагирующих веществ и коррозия будет продолжаться.

Основными факторами, влияющими на скорость химической газовой коррозии, являются:

- природа металла;
- состав газовой среды (например, продукты сгорания топлива);
- механические свойства образующихся продуктов коррозии (оксидных пленок);
- температура.

В зависимости от условий при окислении чистого железа получается закись железа FeO (вюстит), окись железа Fe₂O₃ (гематит) или закись-окись железа Fe₃O₄ (магнетит) по следующим реакциям:



Установлено, что вюстит FeO при химической коррозии обладает меньшим защитным действием, чем Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Основным компонентом, который применяется для жаростойкого легирования железных сплавов, является хром, образующаяся на поверхности металла пленка FeO·Cr₂O₃ обладает весьма высокими защитными свойствами, превосходящими таковые для магнетитовой пленки.

Электрохимическая коррозия наиболее распространена и включает те случаи, когда процессы окисления металла и восстановления окислительного компонента протекают раздельно в среде жидкого электролита, т.е. в среде проводящей электрический ток. Такими средами могут являться природная вода, водные растворы солей, кислот, щелочей, а также воздух и пар, содержащие влагу.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса: анодный – окисление металла и катодный – восстановление окислителей.

Возникновение гальванических элементов «катод-анод» на углеродистых сталях при их контакте с электролитами, т.е. возникновение условий для протекания электрохимической коррозии может обеспечиваться следующими причинами:

- неоднородность структуры металла (макро-и микровключения, неоднородность сплава);

- наличие на поверхности сталей оксидных пленок, загрязнений, неметаллических включений и т.п.;
- неравномерное распределение окислителя на границе «металл-электролит», например, различная влажность и аэрация на различных участках поверхности металла;
- неравномерность распределения температур;
- контакт разнородных металлов;
- наличие внутренних напряжений в металле;
- различные концентрации примесей в теплоносителе, контактирующем с металлом.

10.2 Влияние внутренних и внешних факторов на скорость электрохимической коррозии.

Допустимой скоростью коррозии следует считать такую, которая не угрожает надежности эксплуатации и не приводит к потере механической прочности оборудования до истечения его нормального срока службы.

Скорость равномерной коррозии выражают весом металла (в граммах), разрушенного за единицу времени (час, год) на единице поверхности (м^2), соприкасающейся с агрессивной средой [$\text{г}/\text{м}^2 \text{ год}$].

Скорость местной коррозии оценивают глубиной проникновения коррозионных разрушений (мм) в глубину металлической стенки за единицу времени [$\text{мм}/\text{год}$].

Скорость коррозионного процесса и формы коррозионного поражения металла зависят от внутренних и внешних факторов, которые находятся в сложном взаимодействии.

К внутренним факторам относятся состав и структура металла, состояние его поверхности, наличие внутренних деформаций и напряжений. Для технических металлов характерна электрохимическая неоднородность поверхности. Как известно, на идеально отполированной поверхности очаги коррозии (как и центры кристаллизации отложений) возникают значительно позже, чем на грубообработанной. Однако наличие в металле шлаковых, графитовых, серных вкраплений, отложений оксидов металлов создает местные токи, которые обусловлены образованием микро-и макрогальванических элементов.

Кроме того, элементы паросилового оборудования подвергаются в процессе эксплуатации сложным механическим и тепловым напряжениям, что также ухудшает коррозионную стойкость металлов.

Даже незначительное растягивающее напряжение вызывает коррозионное растрескивание аустенитных сталей. Остаточное напряжение появляется в металле при сварке, поэтому материал сварного шва корродирует в несколько раз быстрее, чем основной металл.

К внешним факторам, воздействующим на скорость коррозии, относится прежде всего среда, омывающая металл, которая содержит различные примеси (CO_2 , O_2 , электролиты). Сюда же относятся температура, показатель pH среды и т.д.

Одним из основных способов защиты металла от коррозии является образование на его поверхности прочной тонкой окисной пленки, которая возникает в результате воздействия на металл различных окислителей (пассивация металла). Однако изменение определенных характеристик теплоносителя может привести металл опять в активное состояние.

При этом необходимо знать, что воздействие многих внешних факторов на состояние металла очень неоднозначно.

Например **кислород**. С одной стороны он относится к основному коррозионному агенту, вызывая так называемую кислородную коррозию. На поверхности металла она имеет явно выраженный локальный характер (язвины). Однако при других условиях (идеально чистый теплоноситель и высокая температура) тот же кислород создает на поверхности металла исключительно прочную защитную окисную пленку. При ведении окислительных водных режимов кислород не только не удаляют из пароводяных трактов энергоблоков, но и специально туда дозируют.

Наличие в теплоносителе **свободной углекислоты CO_2** понижает показатель pH воды вследствие ее диссоциации по реакции:



Этот процесс усиливается с ростом температуры, что приводит к повышению кислотности воды, т.е. к возрастанию ее коррозионной агрессивности и снижению стойкости защитной окисной пленки.

Кроме того, присутствие в пароводяном тракте свободной углекислоты может явиться причиной коррозии медных и латунных труб, что сопровождается их обесцинкованием и ведет к обогащению конденсата турбин, а следовательно, питательной воды ионами Cu^{2+} и Zn^{2+} . Углекислота опасна еще тем, что в ее присутствии кислородная коррозия металла протекает практически без замедления процесса.

В растворах солей коррозия носит явно выраженный электрохимический характер. С ростом концентрации солей скорость коррозии возрастает.

Наиболее опасным является **хлор Cl^-** , депассивирующий металл и увеличивающий скорость коррозии почти всех металлов пароводяного тракта.

В сочетании с кислородом хлор Cl^- даже в ничтожных концентрациях оказывает специфическое воздействие на напряженную аустенитную сталь, вызывая так называемое хлоридное растрескивание (межкристаллитная коррозия).

Сульфаты SO_4^{2-} практически не оказывают влияние на коррозию сталей.

Нитриты и нитраты (NO_3^- , NO_2^-) вызывают коррозионные повреждения котельного металла напоминающие кислородную коррозию (локальная форма).

Едкий натр NaOH при сравнительно невысоких концентрациях даже защищает углеродистые стали от коррозии, повышая величину показателя pH, но при концентрациях порядка 3-5% и выше может вызвать щелочную коррозию этих сталей, а у

аустенитных сталей – коррозионное растрескивание. Со снижением величины показателя рН скорость коррозии резко возрастает. Коррозия носит равномерный характер.

Химические промывки теплоэнергетического оборудования проводят при низких значениях показателя рН (менее 3). Защитная окисная пленка с поверхности металла при этом полностью удаляется. На завершающей стадии химической очистки ее создают снова, повышая показатель рН раствора до 10-11 (нитритом натрия, аммиачным раствором гиразингидрата и т. п.).

Влияние температуры на ход коррозионных процессов очень велико и также неоднозначно. В зависимости от конкретных условий рост температуры может приводить как к ускорению коррозионных процессов, так и к пассивации металла.

При температуре порядка 100⁰С углеродистые стали в присутствии кислорода подвергаются активной коррозии, но с повышением температуры возрастает пассивирующее действие кислорода и создается защитная окисная пленка, снижающая скорость коррозии. При температуре ниже 100⁰С нержавеющие стали аустенитного класса не подвергаются хлоридному растрескиванию даже в технической воде, содержащей до 30 мг/кг хлора. При увеличении температуры коррозионное растрескивание наступает уже при содержании хлоридов ~ 0,5 мг/кг.

Скорость движения среды также оказывает весьма неоднозначное влияние на коррозионные процессы. С увеличением скорости теплоносителя увеличивается скорость доставки коррозионных агентов к поверхности металла и эрозионный износ элементов оборудования. Но, при этом, например, скорость движения деаэрированной воды не будет оказывать влияние на коррозию углеродистой стали (отсутствие коррозионно-активных газов), а вода насыщенная кислородом сначала ускорит процесс коррозии, но затем интенсивность снизится, т.к. будет происходить окисление двухвалентного железа в трехвалентное в порах окисной пленки за счет подвода кислорода и образующийся магнетит Fe₂O₃ создает защитную пленку.

Влияние ионизирующего излучения. При облучении воды происходит ее радиолиз. Присутствие в воде кислорода интенсифицирует процесс радиолиза, продукты которого увеличивают скорость коррозии металлов. Увеличение скорости коррозии наблюдается в начальный период, первые 1000 ч работы, в дальнейшем это влияние становится малозаметным.

При наличии в воде азота и свободного кислорода под влиянием нейтронного потока образуется азотная кислота, вследствие чего скорость коррозии увеличивается. В то же время присутствие в воде азота и свободного водорода приводит под облучением к образованию аммиака и снижению скорости коррозии.

Таким образом, наблюдаемое увеличение скорости коррозии металлов под действием ионизирующего излучения вызывается продуктами радиолиза. Излучение влияет на структуру защитной окисной пленки, вызывая в ней образование различных дефектов, что способствует развитию коррозии.

Теплоэнергетическое оборудование выполнено из самых различных конструкционных материалов. Оборудование пароводяного тракта энергоблоков ТЭС и АЭС, систем теплоснабжения и технического водоснабжения различаются не только характе-

ристикami и видами конструкционных материалов, но и температурой, давлением, химическим составом примесей пара и воды. Однако вместе с тем каждый из приведенных выше контуров характеризуется достаточно устойчивыми параметрами и качеством рабочей среды. Поэтому при всем разнообразии видов коррозии на отдельных конкретных участках пароводяного тракта различного типа электростанций преобладают определенные виды коррозии. Часто решающим фактором при выборе металла для того или иного участка пароводяного тракта ТЭС и АЭС является его коррозионная стойкость в данных условиях рабочей среды.

Меры борьбы с коррозией должны направляться в первую очередь против преобладающего вида коррозии.

В ядерных энергетических установках (ЯЭУ) разрушения вследствие коррозии, например, оболочек твэлов, теплообменников, каналов может привести к останову реактора. Кроме того, поступление продуктов коррозии в первый контур, активация их в активной зоне и последующее отложение на элементах конструкций ухудшают обслуживание реактора и затрудняют проведение ремонтных работ. Среди аварий, приводящих к останову ядерной энергетической установки, значительная часть обусловлена коррозией. В связи с этим при выборе конструкционных материалов ЯЭУ серьезное внимание уделяется обеспечению их высокой коррозионной стойкости.

10.3 Коррозия тракта питательной воды и конденсата.

Повышенная повреждаемость основного и вспомогательного оборудования ТЭС и АЭС коррозией связана с наличием в рабочих средах кислорода, свободной углекислоты, кислот, щелочей, а также таких активных стимуляторов коррозионных процессов как хлориды и др. Основное оборудование эксплуатируется при высоких температурах и давлениях, наличии больших тепловых и механических напряжений. Совокупность всех этих факторов приводит к появлению и развитию практически всех видов коррозии.

Организация противокоррозионной защиты теплоэнергетического оборудования является сложной задачей. Основными путями ее решения являются:

- выбор и ведение рационального водно-химического режима;
- консервация основного и вспомогательного оборудования при всех видах остановов;
- химическая очистка поверхностей нагрева котлов, теплообменников, проточной части турбин;
- правильный выбор конструкционных материалов.

Теплоэнергетическое оборудование выполняется из различных конструкционных материалов (углеродистые, аустенитные, перлитные стали, латуни и т.д.). Оборудование и отдельные элементы конденсатнопитательного и теплофикационного циклов, системы охлаждения различаются не только конструкционными материалами, но и температурой, давлением, химическим составом примесей пара и воды.

Значительная часть коррозионных повреждений оборудования ТЭС и АЭС приходится на долю тракта питательной воды и конденсата, где металл находится в наиболее тяжелых условиях. Это объясняется коррозионной агрессивностью, соприкасающегося с ним теплоносителя.

По своей природе (механизму протекания) здесь преобладает коррозия электро-механическая. По форме проявления – все виды, кроме транс-и межкристаллитной.

По условиям протекания коррозионных процессов тракт питательной воды и конденсата можно разделить на два участка: от конденсатора до деаэратора (конденсатный) и после деаэратора, включая экономайзер котла (питательный). Условия протекания коррозии на этих участках действительно резко отличаются. Основными элементами первого участка тракта являются трубопроводы, подогреватели низкого давления, конденсатные насосы, сетевые подогреватели (для ТЭЦ), баки и др. оборудование. Характерной особенностью условий протекания коррозии на этом участке тракта является отсутствие возможности истощения агрессивных агентов O_2 и CO_2 в конденсате. Теплоноситель по тракту поступает постоянно, следовательно, также постоянно поступают и новые порции кислорода и углекислоты. Поток конденсата, движущийся внутри оборудования, непрерывно удаляет с поверхности металла продукты коррозии, приток свежих порций агрессивных газов создает благоприятные условия для интенсивного протекания коррозионных процессов.

На участках тракта, находящихся под разряжением (паровые пространства конденсатора и ПНД, конденсатные насосы), через неплотности в соединениях происходит подсос атмосферного воздуха, содержащего такие коррозионно-активные примеси, как O_2 , CO_2 и др. Попадание в конденсат углекислоты приводит к резкому смещению показателя рН среды в кислую область по реакции:



В слабокислой среде, содержащей растворенную углекислоту активно протекает электрохимическая коррозия углеродистых сталей, равномерно по всей поверхности при одновременном наличии в теплоносителе CO_2 и O_2 , образующиеся при этом оксиды железа слабо сцеплены с поверхностью корродирующего металла и в значительном количестве поступают в конденсат. Подогрев воды, содержащей кислород и углекислоту в ПНД до 60-80°C и выше приводит к серьезным коррозионным повреждениям латунных труб. Они становятся хрупкими и приобретает губчатую структуру в результате избирательной электрохимической коррозии.

Основные мероприятия по предотвращению коррозии оборудования конденсатного тракта:

- изготовление труб теплообменных аппаратов из коррозионностойких металлов (красная медь, нержавеющая сталь);
- удаление CO_2 из добавочной обессоленной воды;
- постоянный вывод неконденсирующихся газов из паровых камер ПНД, охладителей, подогревателей сетевой воды;

- тщательное уплотнение сальников конденсатных насосов, арматуры, фланцевых соединений питательных трубопроводов низкопотенциальной части тракта;
- обеспечение достаточной герметичности конденсаторов турбин со стороны охлаждающей воды и воздуха;
- организация оперативного контроля за присосами воздуха и воды.

Первая часть конденсатно-питательного тракта заканчивается деаэратором. В нем завершается объединение всех потоков конденсата – турбинного, регенеративных и сетевых подогревателей, возвратного от производственных потребителей, которые вместе с добавочной водой с ВПУ составляют поток питательной воды парогенераторов. К основным элементам второго (питательного) участка тракта относятся питательный насос, ПВД, экономайзер. Все элементы данного участка тракта выполнены из стали.

При тщательно отлаженной работе деаэратора остаточная концентрация кислорода в питательной воде составляет 5-10 мкг/кг. В воду перед питательным насосом дозируют корректирующие реагенты – аммиак и гидразин для связывания остаточного кислорода и углекислого газа. В связи с этим конструкционные материалы на данном участке подвержены коррозии в меньшей степени, чем на конденсатном тракте. Тем не менее здесь наблюдается взаимодействие на металл растворенного углекислого газа. Коррозия носит сравнительно равномерный характер. При недостаточно глубокой деаэрации воды, за счет появления кислорода, на входных участках экономайзера, а также в застойных участках питательного тракта может наблюдаться язвенная коррозия.

К основным мероприятиям по предотвращению коррозии питательного тракта можно отнести:

- эффективную работу деаэратора (для блоков с прямоточными котлами, реализующими нейтрально-окислительный ВХР, деаэратор используется в качестве подогревателя смешивающего типа);
- максимальный вывод неконденсирующихся газов из паровых камер ПВД;
- применение коррозионностойких металлов для изготовления элементов питательных насосов, соприкасающихся с водой;
- противокоррозионная защита питательных и дренажных баков;
- автоматизированный ввод корректирующих реагентов;
- надежная консервация оборудования тракта питательной воды во время простоя в резерве и т.д.

Коррозия конденсатно-питательного тракта опасна не только тем, что повреждаются поверхности оборудования, но и тем, что питательная вода обогащается продуктами коррозии. С увеличением их выноса в парогенератор усиливаются процессы подшламовой коррозии и железоокисного накипеобразования. Со временем эти процессы могут привести к серьезным повреждениям поверхностей нагрева, требующим аварийного останова парогенератора.

10.4 Виды и причины коррозии металла парогенераторов.

Металл элементов парогенератора в условиях эксплуатации подвергается коррозионному разрушению под действием контактирующей с ним среды – воды, пара, топочных газов. По характеру коррозионных процессов котельный металл может подвергаться химической и электрохимической коррозии, а также их совместному воздействию. Внутрикотловая поверхность подвержена в основном электрохимической коррозии. Существенное влияние на протекание коррозионных процессов оказывают механические напряжения и тепловые нагрузки. Совокупность приведенных факторов определяет многообразие видов коррозионных процессов, приводящих к разрушению металла. Интенсивность развития коррозионных процессов во многом определяется прочностью защитной окисной пленки на поверхности металла.

Защитные свойства пленки определяются не только способностью оказывать сопротивление коррозионному агенту, но и ее сохранностью. Для этого пленка должна быть прочной, пластичной, иметь минимальную разницу коэффициента линейного расширения по сравнению с основным металлом. Повреждения защитной окисной пленки могут происходить под воздействием термомеханических, механических или химических процессов, протекающих в теплоэнергетическом оборудовании.

Влияние термомеханических факторов связано с наличием высоких тепловых напряжений на поверхностях нагрева и с колебаниями температуры металла в процессе эксплуатации. Механическое разрушение пленки может происходить при нарушениях гидродинамики потока воды и пара. Защитная пленка может разрушаться под действием концентрированных растворов солей, а главное, едкого натра, в локальных зонах упаривания котловой воды.

Разрушение защитной пленки способствует развитию таких опасных видов коррозии как щелочная, пароводяная, подшламовая и межкристаллитная. Характеристика основных видов коррозии металла парогенераторов представлена в таблице 10.1.

Таблица 10.1 - Характеристика основных видов коррозии металла парогенераторов

Вид коррозии	Форма коррозии	Коррозионные агенты	Стимуляторы коррозии	Места проявления	Металл	Среда	Способы предупреждения
1. Кислородная при работе парогенераторов	Язвы с рыхлым слоем ржавчины	Кислород в питательной воде	Хлориды, сульфаты, низкие pH, угольная кислота	Входные участки экономайзеров, иногда барабан и опускные трубы	Сталь перлитная	Питательная вода	Деаэрация, химическое обескислороживание
2. Кислородная при простаивании парогенераторов	То же	Кислород и влага	То же	Экономайзеры, экранные поверхности, пароперегреватели и барабаны	То же	Питательная и котловая вода, влажный воздух	Консервация соответствующим методом (см. таблицу 10.3)
3. Межкристаллитная	Трещины по границам зерен	NaOH	Повышение механических напряжений	Места упаривания котловой воды, поверхности нагрева котлов, вальцовки труб, заклепочные швы	То же	Щелочная котловая вода	Правильный выбор ВХР, снижение механических напряжений
4. Коррозионное растрескивание	Трещины транскристаллитные	NaOH, хлориды, окислы Fe ³⁺	Кислород, повышенные механические напряжения	Выходные змеевики пароперегревателей блоков с ПК	Сталь аустенитная	Питательная и котловая вода, пар	Хорошая отмывка анионитных фильтров, очистка конденсаторов от ионов Cl ⁻ , предупреждение присосов охлаждающей воды, борьба с коррозией трубок конденсаторов турбин

Окончание таблицы 10.1

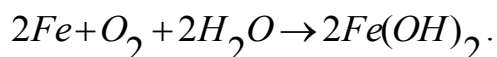
5. Подшламовая	Язвы в виде ракушек, покрытые плотным слоем	Оксиды Fe^{3+} и меди питательной воды	Высокие тепловые нагрузки	Тыльная сторона экранных труб	Сталь перлитная	Котловая вода при наличии оксидов Fe	Предупреждение выноса окислов Fe из водоочистки и тракта питательной воды, защита от коррозии ИФ, предупреждение коррозии металла конденсаторов и теплоиспользующих аппаратов, т.е. снижение тепловых нагрузок
6. Пароводяная	Равномерное окисление Ме с образованием окарины, язвы, трещины. Язвы с окариной. Пятна и бороздки с рыхлым слоем отложений	Перегретый пар	Высокие тепловые нагрузки, NaOH, наводороживание металла	Пароперегреватель, переходная зона, СРЧ, НРЧ, потолочный экран прямоточных котлов. Экранные трубы в местах отложений шлама и накипи. Экранные трубы в местах концентрации котловой воды	Сталь перлитная	Перегретый пар и вода в местах высоких температур (555 °С). Котловая вода и вода прямоточных котлов. Котловая вода, содержащая избыточную щелочность	Снижение уровня локальных тепловых нагрузок, регулирование pH питательной воды NH_3 , хорошая отмывка анионитных фильтров от NaOH.

Кислородная коррозия. Данный вид коррозии активно развивается при появлении в теплоносителе кислорода.

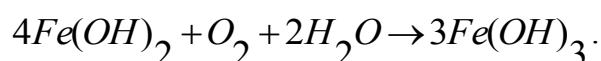
Форма проявления кислородной коррозии – отдельные язвины, различных размеров.

При работе парогенератора кислородной коррозии подвержены преимущественно входные участки водяного экономайзера, иногда барабан и опускные трубы. Подъемные трубы от кислородной коррозии, как правило, не страдают.

Реакция коррозии под воздействием кислорода может быть записана следующим образом:



При достаточно высокой концентрации кислорода гидроокись железа $Fe(OH)_2$ окисляется кислородом в гидроокись:



Так как растворимости $Fe(OH)_2$ и особенно $Fe(OH)_3$ очень малы, они выделяются либо на поверхности металла, либо в объеме теплоносителя в виде коллоидных или грубодисперсных частиц.

Для предотвращения развития кислородной коррозии концентрация растворенного кислорода на входе в экономайзер должна быть менее 10 мкг/кг. Данное требование обеспечивается при тщательно отложенной работе деаэратора, а также дозированием в питательную воду специальных химических реагентов, связывающих свободный кислород.

Второй вид кислородной коррозии – стояночной – будет подробно рассмотрен ниже.

Межкристаллитная коррозия. Межкристаллитная коррозия появляется в результате взаимодействия котельного металла со щелочной котловой водой. Расслоение пароводяной смеси, которое имеет место в горизонтальных или слабонаклонных парообразующих трубах, как известно, сопровождается образованием паровых мешков, перегревом металла и глубоким упариванием пленки котловой воды. Образовавшаяся при упаривании котловой воды высококонцентрированная пленка содержит в растворе значительное количество щелочи. Едкий натр, присутствующий в котловой воде в малых концентрациях, защищает металл от коррозии, но он становится весьма опасным коррозионным фактором, если на каких-либо участках поверхности парогенератора создаются условия для глубокого упаривания котловой воды с образованием повышенной концентрации $NaOH$.

Экспериментальным путем установлено, что уже 5—10 %-ные растворы едкого натра при температуре котловой воды выше 200 °С способны интенсивно корродировать металл обогреваемых участков и сварных швов с образованием рыхлой магнитной закись-окиси железа и одновременным выделением водорода. Щелочная коррозия имеет избирательный характер, продвигаясь в глубь металла преимущественно по зернам перлита и образуя сетку межкристаллитных трещин. Характерная особенность меж-

кристаллитных трещин в том, что они возникают в местах наибольших напряжений в металле. Механические напряжения складываются из внутренних напряжений, возникающих в процессе изготовления и монтажа парогенераторов, а также дополнительных напряжений, возникающих в процессе эксплуатации. Решающую роль в образовании межкристаллитных кольцевых трещин на трубах играют дополнительные статические механические напряжения. Эти напряжения возникают в трубных контурах и в барабанах парогенератора при недостаточной компенсации температурных удлинений, а также вследствие неравномерного обогрева или охлаждения отдельных участков тела барабана или коллектора.

Межкристаллитная коррозия протекает с некоторым ускорением: в начальный период разрушение металла происходит очень медленно и без деформации, а затем с течением времени скорость его резко возрастает и может принять катастрофические размеры. Межкристаллитную коррозию котельного металла нужно рассматривать прежде всего как частный случай электрохимической коррозии, протекающей по границам зерен напряженного металла, находящегося в контакте со щелочным концентратом котловой воды.

Установлено, что межкристаллитная коррозия котельного металла в соединениях элементов парогенераторов возникает лишь при одновременном наличии местных растягивающих напряжений, близких или превышающих предел текучести, и при концентрации NaOH в котловой воде, накапливающейся в неплотностях соединений элементов котла, превышающей 5-6%.

Вследствие того, что щелочь в этом круговом процессе не расходуется, создается возможность непрерывного протекания коррозионного процесса. Чем выше температура котловой воды и концентрация едкого натра, тем интенсивнее протекает процесс щелочной коррозии. Установлено, что концентрированные растворы едкого натра не только разрушают защитную магнетитовую пленку, но и тормозят ее восстановление после повреждения.

Данный вид коррозии называют еще «щелочной хрупкостью» металла. Для предотвращения межкристаллитной коррозии необходимо ограничивать в котловой воде содержание едкого натра, обеспечить чистоту поверхности нагрева и интенсивную циркуляцию на всех участках парогенератора, которая предотвращает глубокое упаривание воды. Высокую устойчивость к межкристаллитной коррозии имеют низколегированные стали с присадкой молибдена. Для снижения склонности к данному виду коррозии аустенитной стали ее структуру стабилизируют титаном или ниобием.

Подшламовая коррозия объединяет несколько видов коррозии, которые связаны с накоплением на теплопередающей поверхности слоя рыхлых и пористых отложений. Механизм протекания и внешние проявления подшламовой коррозии зависят от химического состава отложений и концентрации примесей котловой воды.

Подшламовая коррозия возникает в застойных зонах циркуляционного контура парогенератора под слоем шлама, состоящего из продуктов коррозии металлов и фосфатной обработки котловой воды. Если эти отложения сосредоточены на обогреваемых

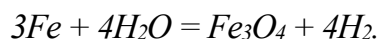
участках, то под ними возникает интенсивное упаривание, повышающее солесодержание и щелочность котловой воды до опасных значений.

Подшламовая коррозия распространяется в виде больших язвин диаметром до 50—60 мм на внутренней стороне парообразующих труб, обращенной к факелу топки. В пределах язвин наблюдается сравнительно равномерное уменьшение толщины стенки трубы, часто приводящее к образованию свищей. На язвинах обнаруживается плотный слой окислов железа в виде ракушек. Описанное разрушение металла получило в литературе название «ракушечной» коррозии. Подшламовая коррозия, вызываемая окислами трехвалентного железа и двухвалентной меди, является примером комбинированного разрушения металла; первая стадия этого процесса является чисто электрохимической, а вторая — химической, обусловленной действием воды и водяного пара на перегретые участки металла, находящиеся под слоем шлама. Наиболее эффективным средством борьбы с «ракушечной» коррозией парогенераторов является предотвращение возникновения коррозии тракта питательной воды и выноса из него окислов железа и меди с питательной водой.

Кроме того, необходимо устранять возможность накапливания шлама на поверхностях нагрева, избегать образования в парогенераторах зон с вялой циркуляцией, а главное, так организовать топочный режим, чтобы избежать локализации тепловых нагрузок.

Существенное влияние на значение и распределение локальных тепловых потоков в топочной камере оказывают различные факторы работы котла (нагрузка, коэффициент избытка воздуха, рециркуляция дымовых газов, число и расположение горелок).

Пароводяная коррозия. В местах с вялой циркуляцией, где пар застаивается и не сразу отводится в барабан, стенки труб под паровыми мешками подвергаются сильному местному перегреву. Это приводит к химической коррозии перегретого до 450 °С и выше металла парообразующих труб под действием высокоперегретого пара. Процесс коррозии углеродистой стали в высокоперегретом водяном паре (при температуре, равной 450—470°С) сводится к образованию Fe_3O_4 и газообразного водорода:



Отсюда следует, что критерием интенсивности пароводяной коррозии котельного металла является увеличение содержания свободного водорода в насыщенном паре. Пароводяная коррозия парообразующих труб наблюдается, как правило, в зонах резкого колебания температуры стенки, где имеют место теплосмены, вызывающие разрушение защитной окисной пленки. При этом создается возможность непосредственного контакта перегретого металла трубы с водой или водяным паром и химического взаимодействия между ними.

К мероприятиям по борьбе с пароводяной коррозией внутренней поверхности нагрева относят:

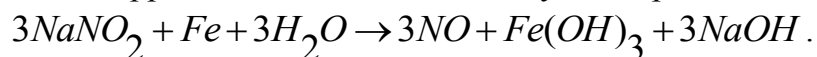
- снижение местных тепловых напряжений в топке котла;
- рассредоточение горелок, увеличение их числа, предотвращение «лизания» экранных и фестонных труб факелом;

- предотвращение отложений в экранных трубах котлов;
- обеспечение надежной циркуляции воды в контуре котла;
- обеспечение нормированного качества питательной воды;
- обеспечение возможно более устойчивого водно-химического и теплового режимов во избежание растрескивания защитной окисной пленки.

При невозможности выполнения данных условий иногда приходится переходить на другой ВХР.

Кроме рассмотренных выше видов коррозии, при эксплуатации котлов имеют также место нитритная коррозия и гальванокоррозии.

Нитритная коррозия. Имеет место в котлах среднего и высокого давления при коррекции теплоносителя нитритом натрия $NaNO_2$, который является пассиватором металла. Однако при превышении концентрации $NaNO_2$ и высоких температурах он проявляет себя как активный депассиватор. Наблюдаемые коррозионные повреждения металла парогенератора по внешнему виду имеют большое сходство с кислородной коррозией. Отличие состоит в том, что нитритная коррозия поражает не входные участки опускных труб, а внутреннюю поверхность теплонапряженных подъемных труб и вызывает образование более глубоких язвин диаметром до 15-20 мм. Течение процесса при нитритной коррозии можно описать следующей реакцией:



Для предотвращения данного вида коррозии необходимо отладить дозирование нитрита натрия в теплоноситель.

Гальванокоррозия металла парогенератора. Источником гальванокоррозии паробразующих труб может явиться медь, попадающая в парогенераторы в тех случаях, когда питательная вода, содержащая повышенное количество аммиака, кислорода и свободной углекислоты, агрессивно воздействуют на латунные и медные трубы регенеративных подогревателей. Необходимо отметить, что гальванокоррозию может вызвать лишь металлическая медь, отложившаяся на стенках парогенератора. При поддержании значения pH питательной воды выше 7,6 медь поступает в парогенераторы в форме окислов или комплексных соединений, которые не обладают коррозионноагрессивными свойствами и отлагаются на поверхностях нагрева в виде шлама.

Поэтому к основным мероприятиям по предотвращению гальванокоррозии относятся, прежде всего, мероприятия по предотвращению коррозии элементов конденсатного тракта, выполненных из медьсодержащих материалов, а также коррекция показателя pH.

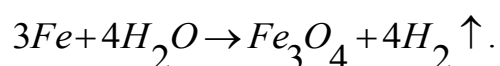
10.5 Коррозия труб пароперегревателей паровых котлов ТЭС.

Пароперегреватели относятся к наиболее повреждаемым поверхностям нагрева котла. В процентном отношении это выглядит следующим образом: на долю пароперегре-

вателей приходится до 56 % от общего числа повреждений; трубы топочных экранов до 17 % и прочие поверхности порядка 7 %.

Преобладающим видом коррозии является химическая (газовая) коррозия. С перегретым паром при стационарной работе оборудования контактируют поверхности парового тракта ТЭС, к которым относятся пароперегреватели, главные паропроводы, проточная часть турбин (до точки начала конденсации пара), а также турбопроводы отборного пара. Качество пара, поступающего в турбину, строго нормируется и поэтому присутствие посторонних примесей в нем обычно ничтожно. Тем не менее к возможным примесям относятся аммиак, углекислота, водород, соли натрия, кремнекислота. В перегретом паре высоких, сверхвысоких и сверхкритических параметров все эти вещества находятся в состоянии парового раствора.

Углеродистые стали при температурах до 450-500°C достаточно стойки, а выше 530°C начинается их окисление, которое может идти как с внутренней, так и с наружной стороны труб и носит название соответственно пароводяной коррозии и окалинообразования. Оба процесса представляют собой интенсивное окисление металла кислородом с образованием закиси-оксида железа Fe_3O_4 и выделением газообразного водорода:



Образовавшаяся пленка Fe_3O_4 не является устойчивой и не предотвращает дальнейшего окисления металла при высоких температурах.

На скорость протекания реакции существенное влияние оказывают температура и состав металла. Эти два фактора принимают во внимание при выборе металла для изготовления пароперегревателей и трубопроводов перегретого пара.

Окисление железа внешних поверхностей труб пароперегревателей происходит под действием окислов серы, соединений ванадия (для котлов, работающих на сернистых мазутах), кислорода, которые находятся в топочных газах. На выходе из пароперегревателя средняя температура перегретого пара составляет 540-585 °C. Из-за неравномерности распределения тепловых нагрузок температура пара в отдельных змеевиках может повышаться до 600-620°C, а температура стенки до 625-640 °C. В таких условиях наблюдается усиление газовой коррозии как с внутренней, так и с внешней стороны. Когда толщина окисной пленки возрастает, в ней увеличиваются внутренние напряжения, что в сочетании с термическими напряжениями приводит к механическому разрушению окисной пленки. Твердые частицы окалины уносятся потоком перегретого пара, а оголенная поверхность металла снова окисляется с образованием новой пленки, стенка трубы постепенно истончается, что может привести к ее разрыву. Основные марки сталей, используемые для приготовления пароперегревателей – стали перлитного и аустенитного класса.

10.6 Коррозия паровых турбин ТЭС и АЭС

Коррозия паровых турбин ТЭС

В процессе эксплуатации конструкционные материалы проточной части паровых турбин подвергаются двум видам коррозии: до точки фазового перехода теплоносителя – химическая, далее – электрохимическая. Учитывая сверхзвуковые скорости движения среды, негативное влияние на металл коррозии дополняется эрозией.

К металлам, из которых изготовлены детали паровых турбин, предъявляются высокие требования в отношении механической прочности, пластичности, устойчивости свойств при высоких температурах, коррозионной и эрозионной стойкости. Для корпусных деталей турбин, дисков и роторов, как правило, используют перлитные стали различных марок. Рабочие лопатки изготавливают из хромистых и хромистомолибденовых аустенитных сталей. По мере снижения рабочих параметров теплоносителя марки сталей меняются.

Условия работы металла проточной части турбин принципиально отличаются от условий работы котельного металла. Расширение пара в проточной части турбины идет при резком снижении его давления и сверхзвуковой скорости потока, что оказывает прямое влияние на растворимость примесей в паре, образование концентрированных растворов отдельных соединений, возникновение на поверхности металла отложений. С учетом его высоких напряжений, особенно при наличии в теплоносителе свободной углекислоты, а также NaCl и NaOH появляется реальная угроза коррозионного растрескивания. Коррозионное растрескивание – это образование в металле трещин в результате одновременного воздействия на него коррозионных сред и механических напряжений. При коррозионном растрескивании нормально пластичные металлы подвергаются ярко выраженному хрупкому разрушению. Коррозия, происходящая под напряжением, развивается вдоль границы зерен, дефектов кристалла внутри зерна, поэтому в зависимости от сплава, его структурного состояния, состава коррозионной среды, растрескивание под напряжением по характеру может быть: межзеренным (межкристаллитным), внутризеренным (транскристаллитным) и смешанным.

Особенности коррозионно-эрозионных процессов турбин АЭС

Состояние теплоносителя в проточной части турбин ТЭС и АЭС принципиально отличается.

Проточная часть турбин ТЭС работает на перегретом паре, и только последние ее ступени – на влажном паре. Турбины АЭС работают в большей своей части на влажном паре. Связанная с этим постоянная «самопромывка» поверхностей проточной части от отложений не требует специальных периодических промывок. В то же время работа турбин на насыщенном паре имеет свои проблемы – высокий эрозионный износ конструкционных материалов. Для турбин ТЭС эти проблемы существуют в основном только для ЦНД. Для турбин АЭС опасность эрозионных повреждений характерна так-

же и для последних ступеней ЦВД и для паровпускных устройств. Проблемы, связанные с эрозией решить химическим путем невозможно. Здесь требуются решения технические, в частности, изготовление последних ступеней ЦВД и ЦНД из эрозионностойких материалов.

Вместе с тем в составе турбинных установок АЭС имеется элемент, надежность работы которого напрямую связана с воднохимическим режимом. Таким элементом является промежуточный пароперегреватель, устанавливаемый между ЦНД и ЦВД турбины после межцилиндрового сепаратора. Он применяется для всех турбин АЭС, работающих на насыщенном паре.

Пар в промежуточный пароперегреватель для турбин К-500-6,4/50 поступает с влажностью порядка 1 % и после досушки перегревается до 265 °С. Но так как давление перегреваемого пара низкое (около 0,33 МПа), то в зоне досушки во влаге наблюдается концентрирование примесей. Возможно достижение концентрации хлоридов, при которой для аустенитных сталей может возникать коррозия под напряжением, со всеми вытекающими отсюда последствиями. В качестве меры по предотвращению коррозионных разрушений металла целесообразно применение сталей, не склонных к коррозии под напряжением.

В промежуточном пароперегревателе происходит не только концентрирование примесей, но и связанное с ним образование твердых отложений, что, прежде всего, относится к кремниевой кислоте и к продуктам коррозии. Учитывая конструктивные особенности промежуточного пароперегревателя, удаление этих отложений сложно и, следовательно, требует применения эффективных мер по их предотвращению.

10.7 Коррозия конденсаторов турбин

Корпус и трубные доски конденсаторов выполняются из углеродистой стали, а трубки, как правило, из медных сплавов.

Высокая коррозионная стойкость медных сплавов, сочетаемая со значительной теплопроводностью, делает их наиболее распространенным материалом для изготовления не только конденсаторных трубок, но и трубок подогревателей низкого давления, сетевых подогревателей и других теплообменников. В конденсаторах мощных турбин, таких как К-300-240, Т-250/300-240, количество конденсаторных трубок составляет 19500, суммарная площадь поверхности одного конденсатора 5400 м², диаметр трубки 28 мм, толщина её стенки 1 мм, длина 8930 мм, концы трубок крепятся в отверстиях трубных досок путем вальцевания.

Поверхности конденсаторов турбин подвергаются коррозии как с паровой, так и с водяной стороны. Коррозионные повреждения проявляются в конденсаторных латунных трубках в виде общего и пробочного обесцинкования, коррозионной усталости. Наблюдаются также эрозионный износ и механические повреждения.

Обесцинкование латуни – основная форма разрушения трубок. Оно представляет собой компонентно-избирательную коррозию цинка, которая сопровождается осажде-

нием меди в виде рыхлых образований. Обесцинкование может носить менее опасный сплошной характер (общее обесцинкование) или принадлежать к пробочному типу – углубляющиеся вглубь металла язвы, заполненные рыхлой медью. Данная форма коррозии за короткий срок может привести к сквозному повреждению стенок латунных труб.

Скорость обесцинкования латуни зависит от качества металла и агрессивности охлаждающей воды. Опыт эксплуатации показал, что при общем солесодержании охлаждающей воды не более 200 мг/кг, концентрации хлоридов менее 5 мг/кг и отсутствии аммиака, нитритов и сероводорода, скорость коррозии латунных труб составляет 0,02 – 0,06 мм в год, то есть срок их службы составит 10-20 лет. Однако, в связи с катастрофическим загрязнением вод поверхностных источников бытовыми и промышленными сточными водами скорость разрушения латуни достигает 0,2 мм/год и выше. Дополнительное введение в латунь небольших количеств мышьяка, олова, алюминия, никеля позволяет повысить коррозионную стойкость медных сплавов.

Коррозионное растрескивание как вид разрушения латуни связан с наличием в сплаве растягивающих напряжений, которые появляются за счет внутренних напряжений или приложенных извне нагрузок. Растрескивание может протекать как межкристаллитно, так и транскристаллитно. Данный вид повреждений наблюдается преимущественно со стороны пара при наличии в нем аммиака и в латунях с высоким содержанием цинка.

Латунь может подвергаться также «ударной» коррозии, связанной с явлением кавитации. Кавитация в условиях работы конденсаторов турбин представляет собой разрывы потока охлаждающей воды при завихрении ее в местах пониженных давлений.

При конструировании и эксплуатации конденсаторов необходимо учитывать возможность появления трещин коррозионной усталости. Данный вид коррозионного повреждения трубок связан с одновременным воздействием на них знакопеременных напряжений и коррозионной среды.

Условия для протекания такой коррозии появляются чаще всего при возникновении резонансных колебаний вблизи турбин и конденсатных насосов.

Основное количество повреждений трубной системы конденсаторов вызвано совместным воздействием на металл эрозионно-коррозионных процессов. Износ наружной поверхности трубок обусловлен капельно-ударной эрозией, а эрозия внутренней поверхности – низким качеством циркуляционной воды, несущей взвеси, состоящие из различных абразивных частиц.

Значительная интенсивность коррозии – эрозии конденсаторных латунных трубок приводит к обогащению конденсата, а следовательно, питательной воды окислами меди. Кроме того, присос охлаждающей воды, вызванный повреждением целостности трубной системы конденсаторов, способствует загрязнению конденсата самыми различными примесями. При значительных коррозионных разрушениях возможен срыв вакуума, который требует останова блока.

Кардинальной мерой борьбы с эрозионно-коррозионными разрушениями конденсаторных трубок является правильный выбор конструкционного материала для их изготовления.

Для защиты стальных трубных досок от непосредственного воздействия охлаждающей воды, которая является коррозионно-активной по отношению к углеродистой стали, применяют различные покрытия. В качестве покрытий используют эпоксидные смолы, наирит, неопрен, которые одновременно служат средством уплотнения вальцовочных соединений труб с трубными досками.

10.8 Коррозия ядерного реактора АЭС

Требования, предъявляемые к конструкционным материалам АЭС, диктуются назначением и условиями эксплуатации их оборудования и конструкций, определяемых назначением и типом реактора.

Наиболее высоким требованиям должны отвечать конструкционные материалы активной зоны реактора.

В ядерных энергетических установках разрушение вследствие коррозии, например, оболочек ТВЭЛов, теплообменников, каналов может привести к останову реактора. Кроме того, поступление продуктов коррозии в первый контур, активация их в активной зоне и последующее отложение на элементах конструкции ухудшают обслуживание реактора и затрудняют проведение ремонтных работ. Среди аварий, приводящих к останову ядерной энергетической установки, значительная часть обусловлена коррозией. Поэтому при выборе конструкционных материалов ЯЭУ особое внимание должно уделяться обеспечению их высокой коррозионной стойкости.

В настоящее время основными конструкционными материалами для оборудования АЭС являются сплавы циркония, нержавеющие стали аустенитного класса, низколегированные стали, стали перлитного класса, сплавы алюминия.

Сущность и формы проявления коррозии металлов в достаточной мере изложены выше. Но для ядерных энергетических установок, кроме всех видов коррозии, протекающих на оборудовании ТЭС, наиболее характерны межкристаллитная коррозия аустенитных нержавеющих сталей и коррозия циркониевых сплавов.

Межкристаллитная коррозия является наиболее опасным видом коррозионного повреждения. Коррозия развивается по границам зерен кристаллов в виде трещин, интенсивное развитие которых может вызвать разрушение металлоконструкций. Очень часто под действием межкристаллитной коррозии разрушаются сварные соединения.

Развитие межкристаллитной коррозии протекает с некоторым ускорением: в начальный период разрушение металла происходит медленнее, затем скорость разрушения возрастает и может принять катастрофический характер. Так как межкристаллитная

коррозия протекает в напряженных участках металла, ее принято называть коррозией под напряжением.

Коррозия сплавов циркония проявляется в виде образования на его поверхности пленок двуокиси циркония черного, серого и белого цветов с различными защитными свойствами.

При коррозии под напряжением в качестве критерия принимается время до разрушения металла, а в случае сплавов циркония – увеличение массы металла за счет кислорода, входящего в состав окисной пленки.

По коррозионной стойкости материалы делятся на совершенно стойкие, весьма стойкие, стойкие, пониженно-стойкие, малостойкие и нестойкие. Реакторные материалы должны соответствовать третьей группе – стойкие, скорость коррозии 0,01—0,05 мм/год или 0,25–1,2 г/(м²·сут).

На протекание коррозии оказывают влияние наличие и концентрация агрессивных агентов (кислорода, уголекислоты, хлор-иона и т. д.), солевой состав воды, значение рН, температура и скорость движения воды, наличие механических и термических деформаций, ионизирующее излучение и т.д.

Контур многократной принудительной циркуляции (МПЦ) реактора (для двухконтурной АЭС – первый контур) изготавливается в основном (до 65% поверхности контура) из нержавеющей стали аустенитного класса типа Х18Н10Т. Оболочки твэлов и технологические каналы изготавливаются из сплава циркония с ниобием. На двухконтурных АЭС изготавливаются корпуса реакторов из стали перлитного класса типа 12Х2МФА. Углеродистая сталь в первом контуре двухконтурной АЭС в условиях борного регулирования реактивности реактора не применяется.

Температура теплоносителя в контуре МПЦ равна для корпусных реакторов 280–320 °С.

К коррозионным агентам относятся хлориды и борная кислота (корпусной реактор).

Скорость коррозии нержавеющей стали не менее, чем в 10 раз ниже скорости коррозии углеродистой стали при одинаковых условиях. На скорость коррозии практически не влияют содержание в воде кислорода, уголекислоты, снижение значения рН вплоть до трех и повышение солесодержания за счет сульфатов, нитратов, фосфатов и карбонатов; не оказывает заметного влияния и скорость движения теплоносителя.

Увеличение температуры мало влияет на скорость коррозии нержавеющей стали, которая даже в кислородсодержащих средах мала и составляет 50 – 100 мг/(м²·сут). При температуре выше 200 °С скорость коррозии несколько возрастает, но сталь остается стойкой.

Заметно увеличивают скорость коррозии нержавеющей аустенитных сталей в условиях работы контура МПЦ хлориды и фториды. Помимо общей коррозии для стали характерна коррозия под напряжением при совместном воздействии кислорода и хлоридов (фторидов). Это крайне опасный вид разрушения, проявляющийся в виде трещин в металле, что при малой общей коррозии может вызвать за короткое время разрушение металлоконструкций.

Так как в условиях работы ядерного реактора наличие кислорода обусловлено радиолизом воды и содержание его может быть достаточно велико, единственной возможностью предупредить коррозионное растрескивание является снижение содержания хлор-иона. Расчетным путем установлено, что при содержании хлоридов 500 мкг/л разрушение аустенитной стали в условиях работы контура МПЦ может наступить через 1000 ч работы.

Накапливающиеся на поверхности контура МПЦ окислы трехвалентного железа, так же как и кислород, играют роль деполяризатора и могут способствовать коррозионному растрескиванию.

Такое растрескивание при перечисленных выше условиях может происходить в щелях, микротрещинах, под слоем отложений и т. д. В указанных местах происходит концентрирование хлоридов за счет упаривания воды. При температурах, близких к 300 °С, коэффициент распределения хлоридов между кипящей водой и паром составляет около 10^4 . Это означает, что практически все хлор-ионы остаются в воде, в щели или под отложениями, и концентрация их в пристенном слое воды может достичь опасных значений, несмотря на низкую концентрацию в контурной воде.

С точки зрения накопления на поверхности нержавеющей стали значительной концентрации хлоридов особенно опасно попеременное увлажнение и высыхание поверхности, что происходит, например, в сепараторах и парогенераторах. При температуре 300 °С и концентрации кислорода в паре 30–40 мг/кг поверхностная концентрация хлоридов, равная 10 мкг/см², приводит к коррозионному растрескиванию.

Даже обессоленная вода, просочившаяся через тепловую изоляцию, вымывает из нее хлориды. Попадая на горячую поверхность и испаряясь, вода оставляет пленку соли. Образующаяся пленка солей гигроскопична. Коррозионное растрескивание в этих условиях наиболее интенсивно протекает при температуре 70–110 °С.

Для защиты наружной поверхности нержавеющих трубопроводов на них наносится комбинированное покрытие: металлизация алюминием толщиной 0,1–0,2 мм и термостойкие эмали.

Цирконий и его сплавы легко пассивируются. В процессе коррозии при высоких температурах на поверхности сплавов циркония образуется защитная пленка двуокиси циркония, прочно сцепленная с металлом. При температуре 320–330 °С или в присутствии активаторов (кислорода, аммиака, карбонатов, гидратов) защитная пленка, изменяя свой состав и структуру, сереет, а затем белеет, становится рыхлой, осыпается, защитные свойства ее снижаются. Таким образом, цвет окисной пленки свидетельствует о степени ее стойкости.

С увеличением концентрации кислорода в воде скорость коррозии сплавов циркония пропорционально возрастает. Так, при повышении содержания кислорода с 0,1 до 10 мг/л скорость коррозии увеличивается с 10 до 100 мг/(м²·сут). Добавление в воду аммиака до pH=10 (первый контур ВВЭР) на скорость коррозии до температуры 300 °С не влияет. В то же время повышение pH до 11 – 13 за счет нелетучих щелочей (LiOH, NaOH, KOH) приводит к интенсивной коррозии сплавов циркония.

При совместном воздействии на цирконий аммиака и кислорода при температуре 280 – 300 °С увеличивается его коррозия с образованием рыхлой пленки. Объясняется это явление образованием азотной кислоты и взаимодействием с ней окисной пленки:



На скорость коррозии циркониевых сплавов не влияет подкисление воды до $\text{pH} = 3$, в частности при добавлении борной кислоты в воду первого контура реактора ВВЭР. Содержание хлоридов в воде до 100 мкг/л не сказывается на стойкости сплавов циркония. Однако с ростом содержания хлоридов до 500 мкг/л защитные свойства окисной пленки снижаются.

Углекислота в количестве более 1 мг/л при температуре до 350 °С усиливает коррозию циркониевых сплавов с образованием на их поверхности рыхлой осыпающейся пленки. Это объясняется образованием в результате гидролиза карбоната циркония, менее прочно связанного с металлом.

Нейтронное облучение при температуре 280–300°С в малой степени влияет на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. При температуре же выше 350 °С облучение увеличивает скорость коррозии циркония. При совместном воздействии облучения и теплового потока скорость коррозии может достичь опасных значений.

Повышение температуры среды выше 350 °С приводит к коррозии циркониевых сплавов с образованием рыхлой осыпающейся пленки. Максимальная температура применения циркония 320–330°С ограничена коррозионной стойкостью. Любое ухудшение теплосъема или временное повышение содержания агрессивных примесей в воде контура может привести к образованию рыхлой пленки. Последующее улучшение теплосъема и снижение содержания примесей до норм уже не может восстановить прежние защитные свойства пленки.

Переход продуктов коррозии циркония в воду в условиях работы первого контура ВВЭР составляет около 3 мг/(м²·сут) при скорости коррозии около 200 мг/(м²·сут).

Скорость коррозии низколегированной перлитной стали в условиях аммиачно-борно-калиевого режима составляет 0,3–0,4 г/(м²·сут). Коррозия происходит равномерно, в воду переходит до 80 % образующихся продуктов коррозии.

Защита от коррозии материалов контуров многократной принудительной циркуляции заключается в очистке воды от коррозионных агентов (хлоридов, фторидов, углекислоты, ионов натрия и т. п.). В воду контура реакторов ВВЭР дополнительно вводятся щелочи.

10.9 Особенности коррозионных повреждений теплообменных труб парогенераторов АЭС

Опыт эксплуатации парогенераторов АЭС показал, что основным фактором, определяющим техническое состояние и фактический срок службы парогенератора, является состояние его теплообменных труб – незаменимых и невосстанавливаемых частей парогенератора. В процессе эксплуатации энергоблоков происходит зарождение и последующий рост коррозионных дефектов теплообменных труб, что может привести к разгерметизации I контура АЭС и поступлению теплоносителя во II контур в режиме работы реакторной установки на мощности. При превышении определенного нормированного значения межконтурной протечки в парогенераторе, энергоблок останавливают для проведения внепланового контроля целостности теплообменных труб. Для обеспечения безопасной эксплуатации энергоблока теплообменные трубы подвергают неразрушающему контролю, по результатам которого осуществляют глушение дефектных труб. При достижении определенного количества заглушенных теплообменных труб требуется замена парогенератора, что сопряжено со значительными экономическими потерями и дозовыми нагрузками персонала АЭС. Согласно технической документации допускается глушение до 2 % (220 труб) общего количества теплообменных труб в парогенераторе ПГВ-1000М. В таблице 10.2 представлены конструкционные материалы основного оборудования второго контура энергоблока.

Таблица 10.2 – Конструкционные материалы основного оборудования второго контура

Наименование оборудования	Конструкционный материал	Возможные повреждения
Трубки парогенератора	Аустенитная нержавеющая сталь 08X18H10T	В местах заделки трубок в коллекторы теплоносителя первого контура и в области контакта трубок с дистанционирующими элементами
Горячий и холодный коллекторы	Легированная конструкционная сталь 10ГН2МФА	Коррозионные процессы (дентинг, питтинг и межкристаллитное коррозионное растрескивание)
Турбина	Турбинная сталь	В зонах с высоким напряжением металла, в точках сверления посадочных мест дисков и мест крепления лопаток к дискам присутствует питтинговая коррозия, коррозионная усталость трубных лопаток и коррозионное растрескивание

Окончание таблицы 10.2

Трубки кон-денсатора	Медьсодержащий сплав МНЖ 5-1	Поступление коррозионно-агрессивных примесей охлаждающей воды через неплотности конденсатора в питательную воду является основной причиной коррозионных повреждений конструктивных материалов ПГ и оборудования конденсатно-питательного тракта. Со стороны охлаждающей воды присутствует обесцинкивание трубок, со стороны пара — эрозионный износ за счет присосов охлаждающей воды
Трубки ПНД	Латунь Л-68	Со стороны конденсата идет вымывание ионов меди, со стороны греющего пара - обесцинкивание
Трубки бойлеров	Латунь Л-68	Со стороны сетевой воды идет процесс вымывания ионов меди, со стороны греющего пара за счет присосов сетевой воды идет обесцинкивание латуни
Трубки ПВД	Углеродистая сталь	Со стороны основного конденсата идет эрозионно-коррозионный износ входного участка трубопровода с участием кислорода и ионов НСО_3^- , со стороны греющего пара — общая коррозия (окислительная жесткость)

К основным видам коррозионных повреждений теплообменных труб можно отнести: коррозионная язва с дальнейшим развитием в виде трещины по механизму коррозионного растрескивания под напряжением; скопления язв (питтингов), имеющих незначительные размеры и располагающиеся преимущественно в нижней части теплообменных труб. Кроме язвенной коррозии наблюдается трещинообразование по межкристаллитному, транскристаллитному и смешанному характеру. Обнаруживается коррозия пятнами большой площади с незначительной глубиной.

Трещина или язва с продолжением в виде трещины, сформированной по механизму коррозионного растрескивания под напряжением, является не только самым распространенным, но и наиболее опасным дефектом теплообменных труб парогенератора. По данным многочисленных работ и исследований, скорость развития коррозионной трещины во много раз превышает скорость сплошной или язвенной коррозии металла.

Коррозионное растрескивание металла теплообменных труб в первую очередь обусловлено наличием в котловой воде парогенераторов коррозионно-активных примесей, таких как хлориды и сульфаты. Их концентрация в отложениях, сформированных на поверхности теплообменных труб в процессе теплообмена, также способствует коррозионному растрескиванию металла.

Вторым опасным фактором, влияющим на скорость развития трещинообразований являются напряжения, включающие в себя остаточные, рабочие и термические. Остаточные растягивающие напряжения возникают при изготовлении теплообменных

труб, а также при монтаже трубных пучков. Рабочие напряжения обусловлены действием перепада давления между I и II контурами, а термические напряжения – разным температурным расширением внутренней и наружной стенок теплообменной трубы.

10.10 Коррозия конденсаторов турбин и теплообменных аппаратов АЭС

В качестве материала трубных пучков конденсаторов турбин практически повсеместно используется медно-никелевый сплав МНЖ-5-1. Трубные пучки подогревателей низкого давления и прочих теплообменников системы регенерации конденсата на двухконтурной АЭС изготавливаются также из латуни Л-68.

Скорость коррозии медных сплавов находится в прямой зависимости от содержания агрессивных агентов: кислорода, уголекислоты, сульфатов, хлоридов, аммиака.

В обессоленной деаэрированной воде при температуре около 40°C (конденсат турбин) скорость коррозии медных сплавов мала и составляет около 50 мг/(м²·сут). С ростом температуры скорость коррозии возрастает.

С повышением содержания кислорода скорость коррозии медных сплавов увеличивается и может достичь опасных значений. Интенсифицирует коррозию присутствие в воде уголекислоты. Это особенно характерно для нейтрального водного режима с добавкой кислорода.

С уменьшением рН воды ниже 7 и повышением выше 9 за счет добавления аммиака скорость коррозии медных сплавов возрастает. В первом случае под действием кислорода, во втором – аммиака. Агрессивное действие аммиака обусловлено образованием растворимых аммиачных комплексов меди. В обескислороженном конденсате турбин аммиак в количествах, соответствующих рН<9, не вызывает увеличения скорости коррозии. Существенно снижает скорость коррозии медных сплавов добавление в конденсат гидразина. Указанные условия реализуются при организации аммиачно-гидразинного водного режима.

При нейтральном водном режиме хлориды и сульфаты в количестве до 100 мкг/л практически не влияют на коррозионную стойкость медных сплавов. Увеличение содержания хлоридов и сульфатов приводит к язвенной коррозии.

Стойкость сплавов меди зависит от их состава; легирование сплавов кремнием, марганцем, бериллием, никелем существенно снижает скорость коррозии.

Характерной для медных сплавов является струйная коррозия в турбулентном потоке воды и обесцинкование, наиболее часто встречающееся в конденсаторах, охлаждаемых высокоминерализованной водой. Легирование латуни мышьяком, железом, никелем повышает стойкость медных сплавов по отношению к указанным видам коррозии.

Коррозия конденсаторов турбин и трубных пучков теплообменников, выполненных из медных сплавов, является практически единственным источником загрязнения питательной воды ядерных парогенерирующих установок медью. Скорость перехода продуктов коррозии медных сплавов, легированных указанными выше добавками, состав-

ляет около 3 мг/(м²·сут), а продукты коррозии меди составляют 80–90 % всех продуктов коррозии, находящихся в питательной воде в растворимом состоянии.

Защита от коррозии трубных пучков теплообменников, выполненных из медных сплавов, заключается в удалении кислорода из конденсата турбин термическим или химическим путем (вводом гидразина). Трубные пучки теплообменников, выполненные из нержавеющей стали, практически не корродируют в условиях работы конденсатного тракта при любом содержании кислорода и углекислоты. Коррозия трубных пучков подогревателей высокого давления, выполненных из углеродистой стали, является основным источником загрязнения питательной воды железом.

10.11 Стояночная коррозия теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС

По экономическим соображениям, связанными с графиками нагрузок, значительное количество электрооборудования работает в циклических режимах с пребыванием в состоянии горячего или холодного резерва, кроме того, периодически, оборудование выводится в ремонт. Продолжительность простоев может меняться в широких пределах – от суток до нескольких месяцев.

Несмотря на все принимаемые меры предосторожности после прекращения работы установки, оборудование, используемое до этого в условиях герметичности, начинает подвергаться воздействию воздуха.

Если, например, в паровом тракте в обычных условиях эксплуатации поверхности металла соприкасаются с перегретым паром и подвергаются газовой коррозии, то при остановках оборудования конденсация пара приводит к образованию на поверхности металла пленки влаги, в связи с чем возникает возможность протекания электрохимической коррозии. На участках пароводяного тракта ТЭС и АЭС, которые при работе оборудования соприкасаются с влажным паром или водой, при остановках, как правило, изменяется коррозионная активность среды, вследствие изменения состава и концентрации отдельных примесей. Стояночная коррозия по своей интенсивности часто бывает более значительной и опасной, чем коррозия оборудования во время работы.

Основной причиной разрушения металла во время останова является кислород. Если в условиях нормальной эксплуатации кислород может проникать в пароводяной тракт в основном через неплотности оборудования, работающего под вакуумом, то при остановках энергоблоков пути проникновения кислорода существенно расширяются. Так, во время капитальных и текущих ремонтов, когда проводят ревизию арматуры, замену поверхностей нагрева, вскрывают и осматривают коллекторы и барабаны парогенераторов и выполняют другие работы, приходится нарушать герметичность аппаратуры и полностью или частично освобождать ее от воды. Однако полностью осушить внутренние поверхности таких сложных и развитых трубных систем, как пароводяные тракты современных энергоблоков, практически невозможно. В парогенераторах имеются недренируемые участки, например, нижние гибы вертикальных змеевиков пароперегревателей, в которых, во время останова, будет скапливаться вода. Коррозионные поврежде-

ния в виде отдельных язвин располагаются преимущественно в нижних петлях пароперегревателей, где скапливается конденсат пара. В барабанах коррозионные язвины встречаются в нижней части, ближе к концам барабана, где бывают больше шлама. Коррозионные разрушения равномерного вида характеризуется образованием большого количества продуктов коррозии.

За короткое время в контуре скапливается большое количество продуктов коррозии, которые в процессе очередного пуска загрязняют питательную воду и провоцируют образование большого количества железоокисных отложений, а продукты коррозии в виде грубодисперстных частиц могут скапливаться в зонах вялой циркуляции котла, нарушая циркуляцию котловой воды со всеми вытекающими отсюда последствиями.

При остановках парогенераторов стояночной коррозии могут подвергаться любые участки внутренних поверхностей. Если при его работе от кислородной коррозии страдают в основном входные участки водяных экономайзеров, то при простоях кислородная коррозия протекает по всей поверхности экономайзера, в барабане, в подъемных и опускных трубах, коллекторах, змеевиках пароперегревателей.

При нахождении турбины в резерве или ремонте металл проточной части подвергается «стояночной» коррозии. Обычно считается, что серьезные проблемы с турбиной могут возникать только при простоях свыше 2-х недель. Но во влажных условиях, при наличии солевых отложений для развития коррозии в лопаточном аппарате турбины достаточно и нескольких дней.

Наличие отложений любого состава стимулирует коррозионные процессы при остановках и простоях турбины. Коррозия элементов турбины может протекать и при отсутствии отложений. Это связано с присутствием в воздухе станционных помещений, кроме влаги и кислорода, свободной углекислоты, окислов серы, сероводорода и т.д.

Поэтому тщательная очистка лопаточного аппарата турбины от отложений перед ее простоем необходима.

Металл турбин, останавливаемых в длительный резерв, подвергается заметной стояночной коррозии, вследствие чего увеличиваются радиальные зазоры между лопатками и корпусом турбин, отслаиваются продукты коррозии в периоды пуска и работы, загрязняется пароводяной тракт. Стояночной коррозии подвержены нижняя внутренняя часть турбины, места соединения трубопроводов отбора пара с корпусом, промежуточные и концевые уплотнения по причине благоприятных условий конденсации и накопления влаги в лабиринтовых уплотнениях. Поэтому главной задачей, связанной с обеспечением нормального состояния турбины во время простоя, является возможность максимально быстрого осушения металла проточной части и поддержания его в дальнейшем сухим.

Для этого после останова турбины для быстрого осушения лопаток, дисков и ротора и поддержания их в сухом состоянии применяют периодические продувки полости турбины потоком горячего воздуха ($t=80\ldots 100^{\circ}\text{C}$), подаваемого вентилятором через подогреватель.

При длительном останове турбину необходимо консервировать.

В зависимости от состава примесей, качества металла и состояния его поверхности коррозия во время простоев может быть равномерной или местной. Чистые поверхности из углеродистой и низколегированной сталей обычно корродируют равномерно. Когда поверхность этих сталей загрязнена отложениями рыхлой накипи или скопления шлама, коррозия протекает локализованно (точечная или язвенная). Образующиеся во время простоев оборудования продукты коррозии оседают на металлических поверхностях.

При следующих пусках содержание оксидов железа и меди в питательной воде прямоточных котлов, а в котлах барабанного типа по содержанию оксидов железа в паре, продолжительное время превышает нормируемые показатели, что вызывает снижение надежности работы оборудования, связанное с возможными аварийными разрывами поверхностей нагрева за счет усиления железоокисного накипеобразования, понижением экономичности ТЭС из-за увеличения заноса продуктами коррозии проточной части турбины.

При простое оборудования коррозия протекает в условиях, отвечающих условиям атмосферной коррозии. Условно ее можно разделить на три типа:

- “мокрая” коррозия, наблюдается при капельной конденсации влаги. Возникновение таких условий возможно при неполном дренировании воды из оборудования или при высокой относительной влажности воздуха в помещении (около 100 %);
- “влажная” коррозия протекает при относительной влажности в помещении более 40 % под очень тонким слоем электролита, который образуется в результате конденсации влаги на поверхности;
- “сухая” коррозия, является наименее опасной особенно в атмосфере чистого воздуха.

В практике консервации теплоэнергетического оборудования ТЭС и АЭС эти три типа коррозии не всегда можно разграничить. С изменением влажности в помещении, при наличии на поверхностях элементов оборудования продуктов коррозии или накипи, способных поглощать влагу, тип и скорость коррозии могут существенно меняться.

Чтобы устранить опасные последствия стояночной коррозии необходимо своевременно принимать специальные меры по ее предотвращению и уменьшению повреждаемости оборудования во время простоев, объединенные общим понятием – консервация. В настоящее время существует достаточно много отработанных методов консервации теплоэнергетического оборудования.

Выбор способа консервации определяется видом оборудования (котел, турбина, теплообменники тепловых сетей и т.д.), длительностью и причиной простоя.

Причиной простоя может быть:

- режимный останов (вывод в резерв на определенный или неопределенный сроки, вывод в текущий, средний или капитальный ремонт, аварийный останов);
- останов в продолжительный резерв или реконструкцию на срок выше 6 месяцев.

Длительный простой оборудования предъявляет дополнительные более жесткие требования к качеству консервации. Применение эффективных и технологичных способов консервации оборудования.

При этом важным фактором является необходимость консервации энергетического оборудования в комплексе, включая вспомогательное оборудование и внедрение таких технологий, которые не требуют периодической переконсервации, монтажа отдельной схемы и участия специализированных организаций.

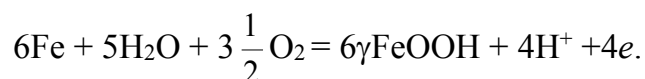
На каждой ТЭЦ разработаны и утверждены технические решения по организации консервации конкретного оборудования, определяющие способы консервации при различных видах остановов и продолжительности простоя, технологические схемы и вспомогательное оборудование консервации.

В основном выбор способа резерва – мокрый или сухой, определяется длительного простоя. Мокрый способ более целесообразен при кратковременных простоях, сухой – при долгосрочных простоях. Но при этом нельзя не считаться также и другими факторами. Например, ремонт котла, паропровода, в данном случае единственно возможный вид – сухой резерв.

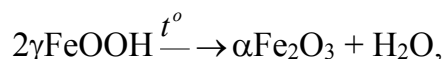
В то же время восстановление функционирования системы всегда быстрее происходит из состояния мокрого резерва. Эти условия лучше способствуют защите от коррозии, особенно, паро-и промежуточных перегревателей котлов, которые трудно поддерживать абсолютно сухими. Но при этом для обеспечения контроля и нормальной пассивации системы в условиях мокрого резерва требуется дополнительная рабочая сила и больше времени. Далее будет приведен краткий обзор основных методов консервации ТЭО.

10.12 Стояночная коррозия пароводяного тракта АЭС

При остановках реактора и расхолаживании блока происходит растворение кислорода воздуха в оставшейся в оборудовании и трубопроводах воде. Воздух растворяется в пленке воды на стенках паропроводов и оборудовании конденсатно-питательного тракта при его опорожнении. В этом случае концентрация кислорода может достичь насыщения при данной температуре. В воде, насыщенной воздухом, происходит интенсивная коррозия углеродистой стали:



При пуске блока и повышении температуры образовавшийся окисел превращается в рыхлый осадок гематита по формуле:



который легко уносится паром и водой.

Скорость коррозии оборудования и трубопроводов из углеродистой стали при остановленном реакторе велика и составляет 3–5 г/(м²·сут). Коррозия носит язвенный харак-

тер, язвины располагаются в основном по нижней образующей трубопроводов. Весьма существенно, что скорость коррозии не уменьшается со временем.

Развитию коррозии при остановке реактора способствует скапливающийся в оборудовании и трубопроводах шлам, который хорошо удерживает воду. По этой причине наибольшее количество коррозионных раковин обнаруживается вдоль нижней образующей горизонтальных трубопроводов.

При разгерметизации первого контура ВВЭР в период перегрузки топлива происходит насыщение воды воздухом. В насыщенном воздухом растворе борной кислоты при температуре около 20 °С скорость коррозии перлитных сталей достаточно велика и составляет несколько граммов на 1 м² в сутки. Введение в воду аммиака и щелочи с целью повышения значения рН снижает скорость коррозии в несколько раз.

Скорость коррозии нержавеющей аустенитных сталей при остановке реактора и насыщении воды воздухом практически не изменяется и остается в пределах 10 – 50 мг/(м²·сут). То же самое происходит и в растворе борной кислоты. Скорость коррозии возрастает в сотни раз при попадании в воду большого количества хлоридов. Коррозия при этом носит язвенный характер.

Аналогично нержавеющей стали ведут себя и сплавы циркония, скорость коррозии которых после остановки реактора остается небольшой.

Скорость коррозии медных сплавов при остановке реактора наиболее значительна в первые сутки, около 100 мг/(м²·сут). В дальнейшем она быстро снижается.

В качестве мероприятий, снижающих скорость коррозии конструкционных материалов при остановке реактора, может найти применение консервация оборудования газообразным азотом или циркуляция воды с непрерывной ее очисткой.

Азотная консервация заключается в заполнении оборудования газообразным азотом до практически полного вытеснения кислорода и поддержании избыточного давления не ниже 1 кПа.

Консервация по второму способу заключается в циркуляции воды по конденсатно-питательному тракту с непрерывной ее очисткой на ионообменных фильтрах. Для сброса воды в конденсаторы турбин помимо парогенераторов (реактора) монтируется дополнительный трубопровод.

Азотная консервация имеет некоторые преимущества, в частности позволяет консервировать теплообменники с трубным пучком из медных сплавов, но более сложна, требует непрерывного контроля и значительной подпитки чистым азотом из-за неизбежных утечек газа через неплотности оборудования.

10.13 Основные методы консервации теплоэнергетического оборудования (ТЭО).

Технологии и схемы консервации существенно зависят от вида теплоэнергетического оборудования. Условно их можно разделить на следующие группы:

- ядерные реакторы АЭС;

- парогенераторы АЭС
- паровые турбины;
- энергетические котлы (барабанные и прямоточные);
- энергоблоки с прямоточными котлами;
- водогрейные котлы, теплообменники и турбопроводы тепловых сетей.

Наиболее оптимальный метод консервации теплоэнергетического оборудования должен отвечать следующим основным требованиям:

- возможность применения ко всем группам теплоэнергетического оборудования;
- быть простым, т.е. не требовать специального ухода за оборудованием в период консервации (поддерживать избыточное давление, заданную концентрацию реагентов в консервирующем растворе или воздухе и т.д.);
- возможность вывода оборудования в режим консервации с первых минут снижения давления во внутреннем объеме оборудования до атмосферного;
- пригодным для любых условий простоя, в частности, обеспечивать возможность выполнения текущих ремонтов на оборудовании без проведения дополнительных мероприятий;
- надежно защищать поверхности теплоэнергетического оборудования в течение всего периода простоя;
- иметь минимальный объем подготовительных работ;
- возможность пуска законсервированного оборудования в работу после простоя без проведения дополнительных мероприятий по расконсервации;
- экологичность метода, что особенно важно в условиях ужесточения требований к соблюдению норм ПДК химических веществ в сточных водах и снижению негативного влияния энергоустановок на окружающую среду.

В таблице 10.3 приведено распределение методов консервации по группам ТЭО и их краткий анализ.

Таблица 10.3 - Анализ методов консервации по группам ТЭО.

№ -	Технологическая группа методов консервации	Методы консервации	Допустимая длительность простоя после консервации	Группа ТЭО	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5	6	7
1	Создание стойких защитных пленок	1.Фосфатно-аммиачная выварка. 2.Гидразинная обработка. 3.Трилонная обработка. 4.Парокислородная пассивация. 5.Пароводокислородная пассивация.	60 суток 60 суток 60 суток 1 год и более 1 года более	БКЗ-420-140 БКЗ-420-140 БКЗ-420-140 БКЗ-420-140 КВГМ-180 БКЗ-420-140 КВГМ-180	1 .Надежно защищает внутренние поверхности нагрева котлов от стояночной атмосферной коррозии. 2. Создают и восстанавливают на внутренних поверхностях нагрева котлов стойкие защитные пленки.	1 .Применяются только для консервации котлов. 2. Применяются огнеопасные и высокотоксичные химические реагенты. 3. Необходимо выполнять дополнительные мероприятия по сбору, нейтрализации и сбросу отработанного раствора. 4.В присутствии воды и кислорода срок защитных свойств создаваемых пленок ограничен. 5. Необходим монтаж дополнительной схемы.
2	Нанесение на внутренние поверхности металла тонкой гидрофобной пленки.	1 .Консервация контактными ингибиторами коррозии (М- 1). 2. Консервация летучими ингибиторами коррозии (ИФХАН). 3. Консервация с применением пленкообразующих аминов (ПОА).	2 года 7 суток и более 1 год и более	БКЗ-420-140 Т-1 10-130, ТТГ-60-130/13 Все группы ТЭО	1 .Надежно защищают внутренние поверхности ТЭО от стояночной атмосферной коррозии на длительный период.	1.Не восстанавливают и не создают стойкие защитные пленки на внутренних поверхностях нагрева котлов. 2. Токсичность применяемых реагентов 2-3 класса опасности. 3. Требуется герметизация консервируемого контура. 4.Необходим монтаж дополнительной схемы. 5. Требуется расконсервация перед проведением ремонтных работ и перед пуском оборудования в эксплуатацию

Продолжение таблицы 10.3

3	Заполнение внутреннего объема котла защитными растворами.	1. Заполнение внутреннего объема защитными щелочными растворами. 2. Заполнение внутреннего объема раствором гидрооксида кальция. 3. Заполнение внутреннего объема раствором силиката натрия.	4 месяца 6 месяцев 6 месяцев	БКЗ-420-140 КВГМ-180 КВГМ-180	1. Надежно защищает внутренние поверхности нагрева котлов от стояночной атмосферной коррозии.	1. Применяется только для консервации котлов. 2. Не создают и не восстанавливают стойкую защитную пленку на внутренних поверхностях нагрева котлов. 3. Необходимо применять химические реагенты. 4. Требуется монтаж дополнительной схемы с баковым хозяйством. 5. Необходим постоянный контроль уровня раствора в контуре. 6. Необходимо постоянно проверять плотность запорной арматуры, устранять протечки и неплотности сальниковой набивки. 7. Невозможно проводить любые ремонтные работы без предварительного слива защитного раствора.
4	Удаление одного из агентов стояночной атмосферной коррозии из консервируемого объема.	1. Заполнение консервируемого объема азотом (удаление кислорода).	1 год	Все группы ТЭО	1. Надежно защищает ТЭО от стояночной атмосферной коррозии. 2. Применим ко всем группам ТЭО. 3. Экологичен.	1. Не восстанавливает и не создает стойкую защитную пленку на внутренних поверхностях нагрева котла. 2. Не применим для ТЭО, выводимого в ремонт. 3. Применим только на ТЭС имеющих азот от собственных кислородных установок с чистотой не менее 99 %. 4. Требуется монтаж схемы высокого давления для подвода азота к консервируемому оборудованию.

Продолжение таблицы 10.3

		2. Поддержание во внутреннем объеме избыточного давления (удаление кислорода). 3. «Сухой» останов (удаление воды).	30 суток 30 суток	БКЗ-420-140 БКЗ-420-140	1. Защищает внутренний объём котла от попадания в него кислорода, воздуха. 2. Экологичен. 3. Не требует специальной подготовки котла к пуску в работу. 4. Простота схемы и технологии. 1. Используется эксплуатационная схема. 2. Экологичен.	5. Требуются дополнительные мероприятия по герметизации проточной части турбины. 6. Необходим постоянный контроль избыточного давления во внутреннем объеме консервируемого оборудования. 1. Не восстанавливает и не создаёт стойкую защитную плёнку на внутренних поверхностях нагрева котла. 2. Применим только для котла, выводимого в резерв. 3. Дренажирование котла не допускается, что не даёт возможности проведения любых ремонтных работ на поверхностях нагрева. 4. Существенные потери тепла. 5. Дополнительный расход электроэнергии на собственные нужды. 6. Требуется дополнительная схема консервации с участками высокого давления. 7. Требуется постоянный эксплуатационный контроль давления в контуре консервации. 1. Не восстанавливает и не создаёт стойкую защитную пленку на внутренних поверхностях нагрева котла.
--	--	--	---------------------------------	---------------------------------------	---	---

Окончание таблицы 10.3

		4.Консервация осушенным и подогретым воздухом (удаление воды).	1 год и более•	Все группы ТЭО	3. Выпаривается значительное количество влаги с внутренних поверхностей нагрева пароводяного тракта котла за счёт тепла, аккумулированного металлом, обмуровкой и изоляцией. 1 .Надёжно защищает внутренние и наружные поверхности ТЭО от стояночной атмосферной коррозии. 2. Применим ко всем группам ТЭО. 3. Экологичен. 4. Не требует удаления эксплуатационных отложений с внутренних поверхностей ТЭО, 5. Позволяет проводить текущие ремонтные работы на оборудовании, находящемся в режиме консервации. 6. Простота по вводу оборудования в режим консервации и выводу из него.	2.Применяется только для энергетических котлов. 3.Не обеспечивает полное удаление влаги из внутреннего объёма котла. 4. Требуется надёжное отключение пароводяного тракта котла от трубопроводов пара и воды, имеющих избыточное давление. 1 .Необходим монтаж дополнительной схемы. 2.Не восстанавливает и не создаёт стойкую защитную плёнку на внутренних поверхностях нагрева котла. 3. Требуется надёжное отключение и опорожнение консервируемого контура. 4. Дополнительный расход электроэнергии. 5. Дополнительный контроль относительной влажности воздуха.
--	--	--	----------------	----------------	---	---

Данные методы основаны на четырех принципиально отличающихся друг от друга технологических особенностях:

- создание на внутренней поверхности металла стойких защитных пленок;
- нанесение на внутренние поверхности металла тонкой гидрофобной пленки, предотвращающей доступ влаги, кислорода и других агрессивных газов к поверхности металла;
- заполнение внутреннего объема котла защитными растворами;
- удаление одного из агентов процесса стояночной коррозии (воды или кислорода) из внутреннего объема теплоэнергетического оборудования.

Для каждой конкретной ТЭС и АЭС подбирают и используют наиболее целесообразные методы консервации теплоэнергетического оборудования.

Консервация оборудования второго контура энергоблока с реактором ВВЭР

В процессе эксплуатации АЭС в период перегрузок ремонтов ревизий возможно кратковременные (до 10 суток) и длительные (от 10 суток до 1...3 месяце) остановки парогенераторов. Метод консервации парогенератора определяется периодом останова.

При останове блока на срок более 3 сут в течение 24—48 ч осуществляется обработка рабочей среды гидразином с поддержанием последнего в питательной воде не менее 500 мкг/кг, но не более 1000 мкг/кг в целях консервации оборудования. Содержание гидразина в сбросной воде должно быть менее 0,25 мкг/кг. С момента начала повышенного дозирования гидразина ФСД отключается.

После останова блока консервация парогенератора выполняется одним из следующих способов:

1. Консервация парогенератора при останове до 5 сут для проведения ремонтных работ в незаполненном водой парогенераторе производится в следующей последовательности: дренируется по второму контуру и осушается за счет теплоты нагретого металла и внутрикорпусных устройств. При невозможности осушки парогенератора за счет теплоты металла ее проводят горячим воздухом, подаваемым в парогенератор калорифером.

2. При выполнении ремонтных работ внутри парогенератора длительностью от 5 до 10 сут допускается, как исключение, в целях снижения дозы облучения заполнение парогенератора питательной водой. Парогенераторы, в которых не осуществляются ремонтные работы, заполняются обессоленной водой с рН не менее 7,5 и содержанием хлоридов не более 0,05 мг/кг. Контроль значения рН и содержания хлоридов выполняется один раз в сутки. При содержании хлоридов в воде парогенераторов более 0,5 мг/кг производится частичный или полный водообмен до снижения содержания хлоридов.

3. Консервация парогенератора в период останова от 5 сут до одного месяца производится одним из следующих способов.

Первый способ — сухая консервация. Контроль относительной влажности воздуха парогенератора, которая не должна превышать 50 %.

Второй способ — мокрая консервация. Консервация парогенераторов, находящихся в водо-водяном режиме расхолаживания или заполненных водой, но не подключенных к контуру расхолаживания, с обеспечением концентрации гидразина в воде парогенератора около 10 мг/кг. Концентрация гидразина контролируется один раз в сутки. При останове парогенератора на срок свыше одного месяца в парогенератора подается раствор аммиака до создания в воде $\text{pH} = 10,5\text{--}11,0$.

Консервация конденсатно-питательного тракта на период останова

При кратковременных остановах энергоблока на срок менее 3 сут обработку рабочей среды гидразингидратом для консервации конденсатно-питательного тракта можно не проводить.

Перед остановом энергоблока на срок более 3 сут для консервации конденсатно-питательного тракта в течение 24-48 ч должна осуществляться обработка рабочей среды гидразингидратом с поддержанием концентрации гидразина в питательной воде не менее 500 мкг/кг, но не более 800 мкг/кг.

При проведении обработки рабочей среды гидразингидратом производится дозирование аммиака и гидроксида лития.

Установка очистки турбинного конденсата отключается с момента начала повышенного дозирования гидразингидрата. Парогенераторы в этот период должны периодически продуваться с максимально возможным расходом.

В период проведения обработки рабочей среды гидразингидратом допускается увеличение значения pH (при 25 °С) в питательной воде до 9,8, а в продувочной воде до 9,4.

На блоках, оснащенных двумя турбоагрегатами, обработка рабочей среды гидразингидратом при останове одного из турбоагрегатов может не производиться.

Оборудование и трубопроводы, на которых не ведутся ремонтные работы, на время останова могут быть оставлены заполненными питательной водой. При повторном заполнении оборудования после ремонта допускается его заполнение обессоленной водой.

ГЛАВА XI. ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОТЛОВ ТЭС

ВХР энергоблоков (котлов) должен обеспечить работу всего теплоэнергетического оборудования пароводяного тракта без повреждения и снижения экономичности, которые могут быть вызваны коррозией внутренних поверхностей оборудования, а также накипью и отложениями в проточной части турбин, шламом в оборудовании и трубопроводах энергоблоков.

Паровые котлы, эксплуатируемые в энергосистеме Республики Беларусь, классифицируют по давлению:

- котлы низкого давления (до 0,1 МПа);
- среднего (1 ... 4 МПа);
- высокого (4 ... 10 МПа);
- сверхвысокого (10 ... 18 МПа);
- сверхкритического более 22,5 МПа.

По способу циркуляции:

- с принудительной циркуляцией (котлы прямоточного типа);
- с естественной циркуляцией (котлы барабанного типа).

В настоящее время для котлов барабанного типа реализация ВХР производится путем коррекции питательной и котловой воды соответствующими реагентами.

На энергоблоках сверхкритического давления (СКД) реализуют нейтрально-кислородный и кислородно-аммиачные водно-химические режимы.

11.1 Методы коррекционной обработки котловой и питательной воды.

В паровых котлах при высокой кратности испарения и сравнительно небольших водяных объемах в котловой воде настолько возрастает концентрация солей, что даже при незначительном содержании кальциевых и магниевых соединений в питательной воде возникает опасность образования накипи на поверхности нагрева. При этом под накипью, вследствие испарения воды из котла, образуется высококонцентрированная среда, состоящая из различных растворенных веществ (коэффициент концентрирования достигает 100000). Если в котловой воде будет даже небольшое количество щелочи или кислоты, то под накипью величина рН может достигать или очень малых значений (кислая вода) или очень больших значений (щелочная вода). При высоких значениях рН некоторые формы железа будут быстро растворяться, что приводит к коррозии стенок котла (щелочная коррозия). При низких значениях рН ионы водорода превращаются в газ водород. Этот газ взаимодействует с углеродом сплавов стали, образуя метан, и в конечном итоге все это приводит к катастрофическому разрушению стали (водородная хрупкость).

Поэтому паровые котлы кроме обессоливания воды на водоподготовительных установках нуждаются в удалении из теплоносителя незначительных остаточных загрязнений и в поддержании определенного водно-химического режима путем дози-

рования в воду небольших количеств соответствующих реагентов, приводящих качество теплоносителя в соответствие с нормируемыми показателями.

К основным методам коррекции водно-химического режима относят:

- фосфатную обработку котловой воды;
- фосфатную с подщелачиванием;
- комплексонную обработку питательной воды;
- аминирование и гидразинную обработку питательной воды;
- обработку питательной воды хеламином.

Каждый из приведенных методов коррекции теплоносителя решает свою конкретную задачу.

Так фосфатирование и комплексонная обработка необходимы для того, чтобы создать условия при которых процессы кристаллизации и образования отложений в экранной системе котлов имели бы минимальные скорости. Эта задача решается за счет перевода накипеобразующих солей в шламовую (фосфатирование) или истинно-растворенную (комплексонная обработка) форму с последующим выводом их из контура циркуляции с продувкой.

Аминирование и гидразинная обработка питательной воды служат для снижения скорости коррозии конструкционных материалов за счет связывания коррозионноактивных газов – CO_2 и O_2 .

Использование хеламина позволяет одновременно решать проблемы коррозии в конденсатно-питательном и водопаровом трактах котла. Он образует на поверхности металла плотную молекулярную защитную пленку, которая препятствует доступу кислорода и агрессивных сред к металлу. Кроме того, снижается загрязненность поверхностей нагрева, так как хеламин переводит неорганические примеси в тонкодисперсный шлам, который выводится из котла с продувочной водой.

Фосфатная обработка котловой воды.

Фосфатный режим был предложен американскими инженерами еще в 30-х годах прошлого столетия.

В составе питательной воды, пусть в незначительном количестве, но всегда присутствуют вещества, имеющие ограниченную растворимость в условиях рабочих параметров котлов. Это соединения кальция и магния, оксиды железа, алюминия, цинка, меди.

В процессе испарения котловой воды, одновременно с выделением пара происходит концентрирование всех этих примесей. Часть их удаляется с продувкой, но даже с учетом этого концентрация примесей в котловой воде может достигать предела, соответствующего пределу растворимости ряда соединений. Такие вещества как силикат кальция CaSiO_3 , сернокислый кальций CaSO_4 , гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые выделяются из воды в твердом виде, образуя накипь.

Карбонат кальция CaCO_3 , силикат магния MgSiO_3 , гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ выделяются в виде шлама.

Фосфатную обработку котловой воды ведут с целью предотвращения образования в котлах твердой кальциевой накипи. Таким образом фосфатный режим не должен рассматриваться как способ исключения накипеобразования вообще. Более того, в том случае, когда основными примесями в котловой воде становятся медь и железо, фосфатный режим только форсирует образование отложений.

Вводимые в котловую воду фосфаты натрия (в частности $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - трина-трийфосфат) воздействуют на процесс накипеобразования следующим образом: при избытке в котловой воде ионов PO_4^{3-} и Ca^{2+} и при соблюдении определенных условий происходит образование малорастворимого сложного соединения гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Концентрация ионов кальция снижается настолько, что котловая вода не достигает состояния насыщения по отношению к другим накипеобразователям (CaCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3).

Однако, при ведении режима фосфатирования необходимо помнить, что как избыточная, так и недостаточная концентрация фосфатов вызывает образование отложений на поверхностях нагрева.

При недостатке фосфатов образуются сульфаты, силикаты кальция, гидроокись магния, а при избытке – фосфаты магния, железа. Кроме того, заниженное значение показателя pH котловой воды может спровоцировать образование фосфорита кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и феррофосфата натрия NaFePO_4 . Образование гидроксилapatита происходит только в щелочной среде котловой воды. Этим и объясняется дозирование раствора фосфатов не в питательную воду, а именно в котловую воду.

При нарушениях норм ПТЭ по содержанию солей жесткости в питательной воде необходимо увеличить дозу фосфатов с одновременным увеличением непрерывной продувки до 1,5 - 2,5 % и учащением периодической продувки для предотвращения накапливания шлама в экранах и коллекторах.

Ввод корректирующих растворов в водяной объем котла должен осуществляться таким образом, чтобы максимально увеличить продолжительность пребывания в нем корректирующих реагентов (фосфатов, едкого натра). Это будет способствовать их экономии.

В некоторых случаях наилучшим местом ввода корректирующих растворов является зона водяного объема, максимально удаленная от точки вывода непрерывной продувки.

В связи со сложным составом котловой воды, где наряду с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} содержатся и анионы CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; SiO_3^{2-} расчет необходимой концентрации ионов PO_4^{3-} выполнить практически невозможно. Обычно в условиях эксплуатации правильность выбора дозы ионов PO_4^{3-} проверяют по химсоставу отложений на экранных трубах. Содержание ионов PO_4^{3-} не должно превышать сумму катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В противном случае дозу фосфатов необходимо уменьшить. Следовательно, в котловой воде концентрацию фосфатов и значение показателя pH котловой воды необходимо поддерживать таковыми, чтобы обеспечить максималь-

ный (90-95%) перевод катионов кальция в неприкипаемую шламовую форму – гидроксилapatит. Количество фосфатов, обеспечивающее безнакипный режим работы котла, увеличивается с ростом солесодержания и уменьшается с повышением значения показателя pH (режим с подщелачиванием).

Фосфатирование каждого котла должно вестись по индивидуальной схеме с вводом раствора фосфата в барабан котла. Подача раствора должна происходить пропорционально паропроизводительности котла.

Мировой опыт эксплуатации барабанных котлов показал, что при жесткости питательной воды $J_{п. в.}$ менее 0,2 мкг-экв/кг и солесодержании менее 35 мг/кг возможности фосфатирования, как метода коррекции котловой воды, исчерпываются.

При данных условиях более целесообразно использование бесфосфатных методов ведения водно-химических режимов котлов.

Комплексонная обработка питательной воды.

Комплексонный метод коррекционной обработки питательной воды был предложен химиком-энергетиком Моргуловой ТХ (профессором МЭИ).

В качестве реагентов-комплексобразователей используют этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее натриевые соли. Наибольшее применение получил трилон Б (четырёх замещенная натриевая соль ЭДТА), ввиду ее исключительно хорошей растворимости в воде (ЭДТА – 5 г/кг, а трилон Б – 610 г/кг). Данные реагенты способны образовывать хорошо растворимые комплексонаты не только с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и со всеми другими катионами, присутствующими в воде. Прочность этих комплексонатов зависит от природы катионов, показателя pH и температуры обрабатываемой воды. Ввод комплексонов обычно производят на всас бустерных или питательных насосов, процесс комплексобразования начинается в экономайзере, далее комплексонаты поступают в котел. В котловой воде они находятся в истиннорастворенном состоянии и не способны образовывать накипи, кроме того, значительная их часть удаляется с продувкой. Трилонирование питательной воды может предусматриваться для предотвращения накипеобразования любого вида. Оно может заменять фосфатирование, как наиболее эффективный метод. Однако широкое его применение ограничивается высокой стоимостью трилона Б.

Расход реагента на обработку питательной воды определяется расчетным путем с учетом следующих показателей качества этой воды: жесткости, концентрации ионов железа и меди.

Ввод комплексона выше расчетного не рекомендуется, т.к. при этом не исключается взаимодействие избытка реагента с отложениями на поверхности металла, а при их отсутствии с металлом котла.

Регулирование дозирования комплексона должно быть автоматизировано в зависимости от расхода питательной воды. При повышении жесткости питательной воды в расчетную дозу должна вводиться корректировка.

Аминирование питательной воды.

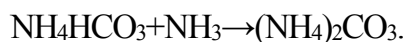
Обогащение питательной воды свободной углекислотой CO_2 приводит к резкому снижению показателя среды pH, что способствует возникновению и активному протеканию электрохимической коррозии котлов и трубопроводов конденсатного тракта. Снизить скорость протекания коррозионных процессов можно повышением показателя pH выше значения 8,8.

Поэтому основная задача аминирования - это регулирование величины pH в соответствии с требованиями, диктуемыми конструкционными материалами пароводяного тракта. Для медных сплавов рекомендуемый уровень pH - от 8,8 до 9,0, для сплавов на основе железа – pH - от 9,2 до 11.

Связывание свободной углекислоты аммиаком с повышением pH воды до 8,4 - 8,5 протекает с образованием бикарбоната аммония по реакции:



При наличии избытка аммиака показатель pH достигает 9 – 10, и происходит образование карбоната аммония по реакции:



Попадая в котловую воду, эти соединения разлагаются с образованием NH_3 , CO_2 , H_2O . Аммиак и углекислота переходят из воды в пар и удаляются с ним из котла. В котловой воде остается порядка 10-15 % аммиака, часть – его удаляется с продувкой.

В перегретом паре NH_3 и CO_2 существуют отдельно, а при конденсации пара взаимодействуют с образованием вновь карбоната аммония, повышая pH конденсата.. Таким образом достигается полное исключение или существенное снижение скорости углекислотной коррозии.

В связи с тем, что в тепловой схеме ТЭС и АЭС аммиак и углекислота непрерывно удаляются в деаэраторах, с отсосами паровоздушной смеси из конденсаторов и теплообменных аппаратов, для поддержания показателя pH питательной воды в оптимальных пределах ($9,1 \pm 0,1$) необходима непрерывная подача аммиака в питательный контур.

Однако, наличие в тепловой схеме ТЭС и АЭС аппаратов, изготовленных из различных конструкционных материалов (медные сплавы, перлитные стали, которые предъявляют различные требования к составу среды), требует осторожного подхода к ведению режима коррекции питательной воды аммиаком.

Повышенное содержание NH_3 (более 1000 мкг/кг) в конденсатах ПНД турбин и бойлеров значительно активизирует коррозионное разрушение латуни трубной системы, особенно в присутствии кислорода.

Режим коррекции питательной воды аммиаком должен отвечать оптимальным условиям коррозионной устойчивости медных сплавов: содержание $\text{NH}_3 \leq 1$ мг/кг;

кислорода в турбинном конденсате ≤ 20 мкг/кг. Если эти условия выдержать не удастся, трубные системы подогревателей необходимо выполнять из нержавеющей стали.

Для коррекционной обработки чаще всего используется водный раствор аммиака концентрацией $\sim 0,5-2\%$.

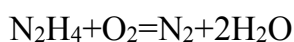
Дозу аммиака регулируют автоматически по импульсу расхода питательной воды. Дозирование ведут во всасывающий трубопровод питательных насосов каждого котла.

Гидразинная обработка питательной воды.

Впервые гидразин стал применяться для химического обескислороживания питательной воды котлов в 40-х годах прошлого века в Германии. В 50-60-е годы в связи с распространением в отечественной энергетике паровых котлов высокого (90 кгс/см^2), сверхвысокого (140 кгс/см^2) и сверхкритического (240 кгс/см^2) давления и трудностью обеспечения высокого качества деаэрации питательной воды для этих котлов (самые распространенные типы деаэраторов обеспечивали в те годы устойчивое остаточное содержание кислорода на уровне 50 мкг/кг) на тепловых электростанциях стала широко применяться обработка питательной воды гидразином.

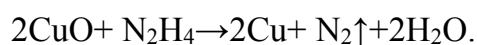
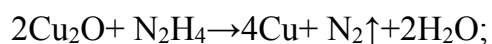
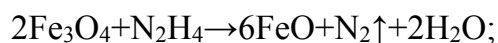
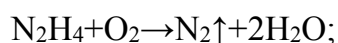
Гидразинная обработка питательной воды в сочетании с термической деаэрацией является радикальной мерой предупреждения кислородной коррозии металла питательного тракта, пассивации латуни трубной системы подогревателей, снижения содержания продуктов коррозии в теплоносителе.

Химическое обескислороживание воды гидразином основано на его сильных восстановительных свойствах. Восстановление кислорода гидразином протекает по реакции:



Наряду с обескислороживающим эффектом отмечается положительное влияние гидразина на уменьшение содержания продуктов коррозии, и, соответственно, снижение интенсивности образования железных и медных отложений.

Взаимодействие гидразина с кислородом и оксидами металлов протекает по следующим реакциям:



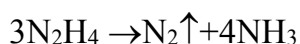
Определяющими факторами этих процессов являются концентрация кислорода, избыток гидразина, температура, показатель pH.

При низких значениях показателя pH среды гидразин не только не снижает кислородную коррозию, но напротив усиливает ее, вследствие образования перекиси во-

дорода. Максимальный ингибирующий эффект гидразина обеспечивается при показателе рН среды=9-11,0 и температуре 150 °С.

Расход гидразина определяют расчетным путем с учетом концентрации кислорода (до ввода гидразина), оксидов железа и меди в питательной воде.

Гидразинную обработку ведут непрерывно и также во всасывающий трубопровод питательного насоса, процесс ввода регулируется автоматически по импульсу от расхода питательной воды. Дозирование производят с некоторым избытком. Остатки гидразина, не вступившие в реакцию с кислородом или оксидами металла, практически полностью разлагаются в котле с образованием аммиака и азота:



Гидразин токсичен. Пары гидразина вредно действуют на слизистые оболочки и дыхательные пути. Растворы гидразина вызывают ожоги кожной ткани и дерматозы. Отмечены канцерогенность и воздействие гидразина на ДНК человека.

Обработка питательной воды хеламином.

Использование существующих реагентов для коррекционной обработки теплоносителя имеет ряд существенных недостатков, к которым относятся:

- отсутствие комплексного препарата, вызывающего необходимость использования нескольких реагентов для коррекционной обработки теплоносителя;
- высокая токсичность гидразингидрата и аммиака, относящихся к 1 классу опасности по классификации АХОВ (аварийные химически опасные вещества);
- запрет на применение гидразингидрата в случае использования пара на предприятиях пищевой, микробиологической, фармацевтической промышленности;
- недостаточно эффективная защита от отложений и коррозии всего объема пароводяного тракта ТЭС (конденсатного тракта, конденсатора, деаэратора);
- необходимость использования дополнительных реагентов и проведения мероприятий по консервации для защиты от стояночной коррозии при ремонтах и простое оборудования ТЭС;
- вероятность коррозионного воздействия аммиака на теплообменники с латунными поверхностями в случае нарушения водно-химического режима (высокие концентрации аммиака, повышенное содержание кислорода).

На протяжении последних десятилетий швейцарская фирма «Filtro SA» для коррекции водно-химических режимов ТЭС предлагает использовать поверхностно-активное вещество (ПАВ) – хеламин. Этот реагент рекомендуется применять также в

системах горячего водоснабжения. Хеламин является органическим соединением, состоящим из углеводородной цепочки с концевыми катионоактивными группами, наличие которых способствует образованию более прочных связей с поверхностью металла. Водная эмульсия хеламина имеет щелочную среду.

Использование хеламина позволяет:

- исключить необходимость обработки теплоносителя традиционными реагентами, такими как фосфаты, гидразин, аммиак и, тем самым, существенно упростить технологическую схему коррекционной обработки котловой и питательной воды и обслуживание реагентного хозяйства;
- защитить уже в процессе эксплуатации оборудование от коррозии как по водяной, так и паровой стороне, так как хеламин способен адсорбироваться на обрабатываемой поверхности и тем самым препятствовать протеканию коррозионных процессов;
- предупредить стояночную коррозию основного и вспомогательного оборудования при выводе его в резерв на срок более 6 месяцев;
- увеличить межпромывочный период, либо совсем отказаться от химической очистки оборудования, так как в процессе эксплуатационной обработки теплоносителя хеламином происходит разрушение уже имеющихся отложений и предотвращение образования не только кальциевых отложений, но и отложений на основе кремниевой кислоты, железа, меди;
- использовать продувочные воды для подпитки теплосетей без риска увеличить количество отложений на водогрейных котлах;
- значительно улучшить условия труда и технику безопасности, так как хеламин является биоразлагаемым продуктом и относится к малоопасным веществам – может сбрасываться со сточными водами.

Фирма предлагает несколько марок хеламина:

- для использования в паровых котлах высокого давления – Helamin 150 Н;
- для умягченной или частично обессоленной воды – Helamin 906 Н;
- для обессоленной воды -- Helamin 90 Н.

Хеламин обладает высокой стабильностью к давлению и температуре (550⁰С) и , переходя в газообразное состояние без разрушения, распространяется по всему пароводяному тракту. Его применение возможно в средах с показателем рН от 2,5-12,5.

11.2 Технические мероприятия по обеспечению чистоты насыщенного пара

До перехода энергетики на высокие параметры мероприятия по ограничению отложений солей жесткости в котлах сводились практически только к умягчению добавочной воды. Однако эксплуатация котлов высокого, а затем и сверхвысокого давления, выявила необходимость обессоливания и обескремнивания, а не только устране-

ния солей жесткости из воды на входе в контур пароводяного тракта. Кроме того, необходимым оказалось дополнительное кондиционирование воды в самом контуре теми или иными реагентами, главным образом, для минимизации внутренней коррозии.

В настоящее время по вопросу оптимального водно-химического режима станций с прямоточными котлами в мировой энергетике нет разногласий – это окислительный режим с дозированием кислорода или перекиси водорода в конденсатно-питательный тракт.

В то же время по вопросу оптимального водно-химического режима барабанных котлов не только в мире, но и в отдельных странах нет единого мнения.

В парогенераторах с естественной многократной циркуляцией, имеющих продувку, в барабане происходит объединение всех потоков: пара, воды, пароводяной смеси. К барабану подключены все контуры циркуляции, в него поступает питательная вода и отводится образующийся пар, кроме того часть котловой воды отводится с продувкой. В результате смешения потоков котловой и питательной воды в водяном объеме барабана происходит усреднение концентрации растворенных и взвешенных примесей по отдельным циркуляционным контурам котла.

Одним из основных отличий барабанных котлов от прямоточных является наличие фиксированной точки разделения пароводяной смеси в барабане, что позволяет осуществлять генерацию пара из потока пароводяной смеси с паросодержанием значительно меньше $X < 1,0$. Данное обстоятельство позволяет, путем организации непрерывной продувки и обработки котловой воды дозированием специальных реагентов, использовать питательную воду более низкого качества, чем в прямоточных котлах, аналогичных параметров.

Но в тоже время даже в случае применения глубоко обессоленной воды в барабанных котлах, вследствие ее многократного упаривания в испарительных поверхностях нагрева, для поддержания стабильного солесодержания котловой воды в процессе эксплуатации, требуется организация вывода примесей с непрерывной продувкой из барабана, что при прочих равных условиях, несколько снижает экономичность барабанных котлов по сравнению с прямоточными.

Согласно «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» нормирование водного режима барабанных котлов включает в себя нормы качества пара, питательной и котловой воды.

Высокие требования к чистоте пара не могут быть обеспечены без соответствующей чистоты питательной воды, нормы качества которой обеспечиваются за счет высокого качества добавочной воды, очистки возвратного конденсата и средств коррекции питательной воды.

Причины загрязнения насыщенного пара

Одной из основных причин появления отложений на поверхностях, омываемых паром, являются присутствующие в нем примеси. Поэтому для предупреждения процессов образования отложений по паровому тракту ТЭС необходимо обеспечить условия для получения в парогенераторах возможно более чистого пара. Основным

источником поступления примесей в пар является вода из которой этот пар генерируется. Дополнительным источником может быть вода, используемая в системе регулирования температуры перегрева пара.

В насыщенный пар примеси поступают двумя путями:

- капельный или механический унос, когда вместе с паром извлекается некоторое количество жидкости в виде капель разных размеров, содержащих растворенные вещества;
- избирательный унос за счет физико-химического процесса растворения отдельных веществ в паре высокого давления.

Влажность насыщенного пара зависит от многих конструктивных и эксплуатационных факторов, но прежде всего от концентрации и химического состава примесей котловой воды, параметров парового объема барабана, напряженности зеркала испарения, давления и нагрузки котла, а также от характера нагрузки (перепитка, броски).

Увеличение концентрации примесей в котловой воде в определенном интервале не сказывается на величине влажности пара. Но по достижении некоторого предела, получившего название критического солесодержания воды, дальнейший рост концентраций примесей в воде сопровождается резким увеличением влажности пара. Поэтому, для обеспечения требуемой чистоты пара необходимо строго поддерживать солесодержание котловой воды на докритическом уровне.

Унос влаги насыщенным паром характерен для барабанных котлов любых параметров и можно сказать, что организация эффективной сепарации влаги из пара также является одним из неперенных условий получения чистого пара. Кроме того, чистоту пара можно повысить путем снижения содержания солей в воде, последней контактирующей с паром перед его поступлением в пароперегреватель.

Вынос примесей, вследствие их растворения в насыщенном паре, наблюдается при любых давлениях, но значение этого выноса зависит прежде всего от растворимости примесей в паре.

В двухфазной системе “насыщенный пар – вода” состояние термодинамического равновесия вещества, растворенного в обеих фазах, характеризуется коэффициентом распределения примесей K_p между паром и водой.

Для каждого индивидуального вещества при условии, что оно не меняет форму своего существования (т.е. не диссоциирует на ионы) коэффициент распределения при постоянной температуре является величиной постоянной:

$$K_p = \frac{C_n^p}{C_v^p}, \text{ где } C_n^p \text{ и } C_v^p - \text{концентрации определенного вещества,}$$

растворенного в паровой и жидкой фазах.

Из данного уравнения при известных значениях коэффициента распределения K_p и концентрации вещества, растворенного в воде C_v^p , можно найти равновесную

концентрацию этого вещества в насыщенном паре C_n^P , т.е. его растворимость. При постоянном давлении теплоносителя коэффициент распределения также остается величиной постоянной, а так как значение концентрации вещества, растворенного в воде C_e^P в процессе эксплуатации котла изменяется, то, следовательно, и концентрация этого вещества в насыщенном паре C_n^P также будет изменяться. Таким образом концентрация примесей в насыщенном паре будет тем выше, чем выше концентрация примесей, растворенных в котловой воде.

Ступенчатое испарение.

Метод ступенчатого испарения, сущность которого сводится к созданию в парогенераторе контуров парообразования с различной концентрацией примесей при их последовательном питании водой, был предложен в 1936 г. Э.И.Роммом. Для этого контур циркуляции искусственно разделяют на две или три части, называемые отсеками или ступенями испарения.

Более трех ступеней испарения не применяют, т. к. это существенно усложняет конструкцию парогенератора, а получаемый выигрыш в чистоте пара по мере возрастания числа ступеней падает. Для энергетических котлов число ступеней испарения, как правило, два.

В первый отсек выделяется основная группа контуров циркуляции, которая присоединяется к части или ко всему барабану. Во второй отсек выделяется небольшая группа контуров циркуляции, которая присоединяется либо к части барабана, либо к выносным циклонам. Парообразующие поверхности отдельных отсеков между собой не сообщаются. Питательная вода поступает в первый (чистый) отсек. Питание второго (солевого) отсека происходит котловой водой первого отсека. Продувка парогенератора всегда организуется из последнего отсека. Поступление воды из одного отсека в другой происходит по специальным водоперепускным трубам. Такой режим называют режимом с внутренней продувкой. Переток воды по водоперепускным трубам в нужном направлении обеспечивается разностью уровней воды по обеим сторонам перегородки в барабане.

Общая паропроизводительность парогенератора со ступенчатым испарением складывается из паропроизводительности всех отсеков.

На рисунке 11.1 приведена схема двухступенчатого испарения без выносных циклонов.

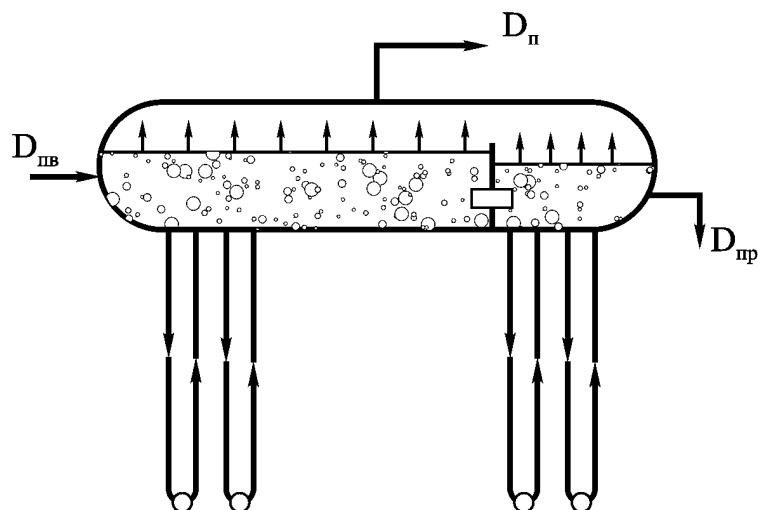


Рисунок 11.1 - Схема двухступенчатого испарения без выносных циклонов

Водяной объем барабана разделен на два отсека несколько выступающей над уровнем воды перегородкой. В нижней части перегородки находится короткая водоперепускная труба. Контуры циркуляции, подсоединенные к чистому и солевому отсекам разделены между собой глухой перегородкой в нижнем коллекторе.

Производительность солевого отсека зависит от конструктивных особенностей котла и в еще большей степени от качества питательной воды. Для барабанных котлов среднего давления подпиточная вода готовится по схемам умягчения и чистый отсек включает порядка 65 % объема барабана и все боковые экраны. Если же подпитка пароводяного контура производится обессоленной водой и питательная вода имеет очень низкое солесодержание, производительность солевого отсека не превышает 3-5%.

В связи с повышенной концентрацией солей в котловой воде солевых отсеков в контур циркуляции этих отсеков выделяются экранные поверхности с относительно низким тепловым напряжением (как правило, это трубы боковых экранов).

Кратность концентрации солей между отсеками (величина характеризующая эффективность ступенчатого испарения) должна быть не более 10. При более высоких значениях кратности создаются условия для накипеобразования в экранных трубах солевого отсека.

Сопротивление перепускной трубы из чистого отсека в солевой должно быть небольшим, чтобы уровни в них мало отличались. Но малое сопротивление этой трубы способствует периодическим толчкам воды в обратном направлении. Этот так называемый переброс воды из солевого отсека в чистый повышает солесодержание воды чистого отсека, что в свою очередь ведет к ухудшению качества пара, со всеми вытекающими отсюда негативными последствиями.

Для котлов высоких и сверхвысоких давлений подпиточная вода готовится по схемам обессоливания, что позволило повысить качество котловой воды и перейти на организацию солевых отсеков в выносных циклонах рисунок 11.2

Когда последняя ступень испарения выполняется с выносными циклонами, переброс ликвидируется практически полностью. Возможность иметь большую разность

уровней в барабане и циклоне позволяет делать водоперепускную трубу с большим сопротивлением.

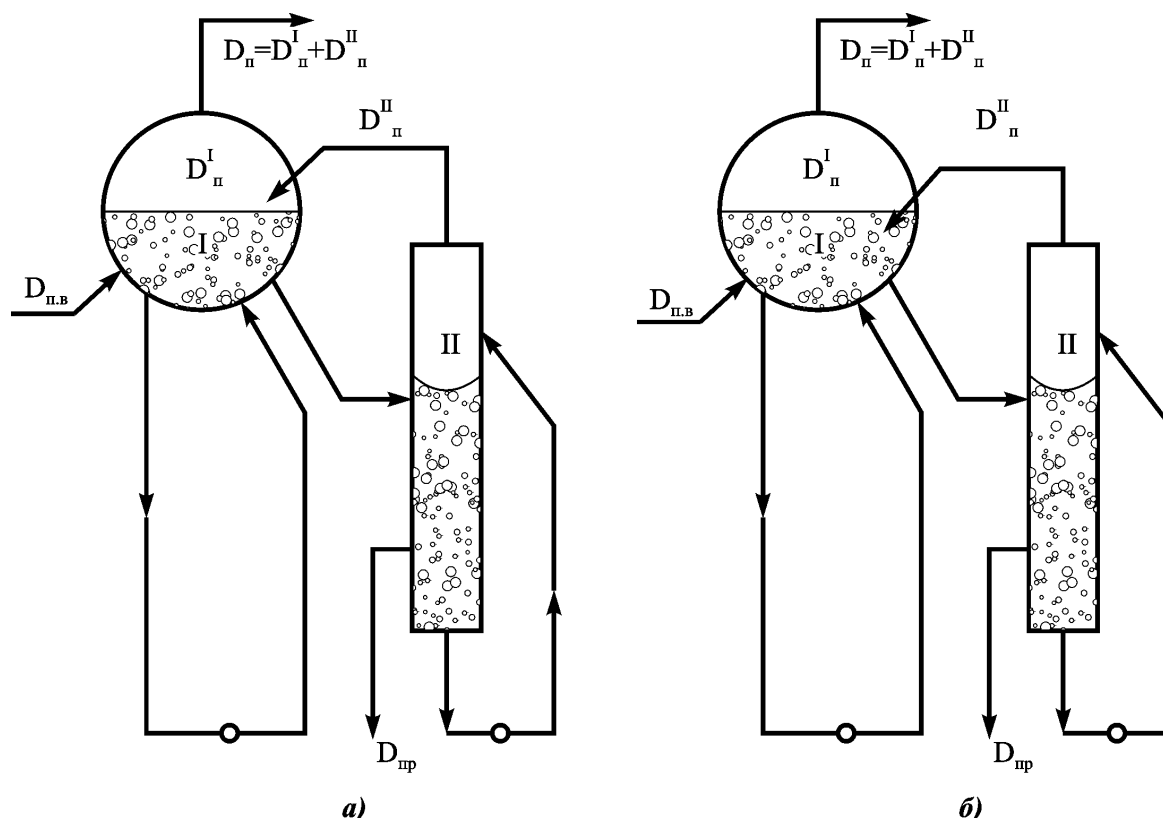


Рисунок 11.2 - Двухступенчатое испарение и сепарация пара солевого отсека в выносном циклоне при подаче пара из него в паровой объем барабана (а) или водяной объем чистого отсека (б)

Применение схемы б) позволяет получить пар более высокого качества за счет промывки пара солевого отсека водой чистого отсека.

Идея ступенчатого испарения, сыгравшая положительную роль для барабанных котлов среднего давления, исчерпала себя еще в 60-ые годы прошлого века в период освоения котлов высокого, а затем сверхвысокого давления.

Дело в том, что вначале оно применялось лишь в тех случаях, когда не удавалось обеспечить солесодержание котловой воды ниже критического за счет разумной величины продувки. Ступенчатое испарение рассматривалось при этом как способ сокращения продувки (внутренняя продувка). Однако вскоре оно стало выполнять свою основную функцию – повышение качества пара, но это было эффективным лишь для котлов среднего и повышенного давления.

Промывка насыщенного пара питательной водой

С дальнейшим повышением параметров пара повышается его растворяющая способность к ряду примесей. В частности на рисунке 11.3 приведена зависимость коэффициента распределения кремнекислоты от давления. Анализ приведенной зависимости позволяет сделать вывод, что для котлов с давлением пара выше 10 МПа ступен-

чатое испарение для предотвращения выноса кремнекислоты и других растворимых примесей с паром в пароперегреватель и проточную часть турбины не эффективно.

Для решения этой проблемы с 1957 г. в котлах барабанного типа с рабочим давлением 11 МПа и выше стали применять промывку насыщенного пара питательной водой.

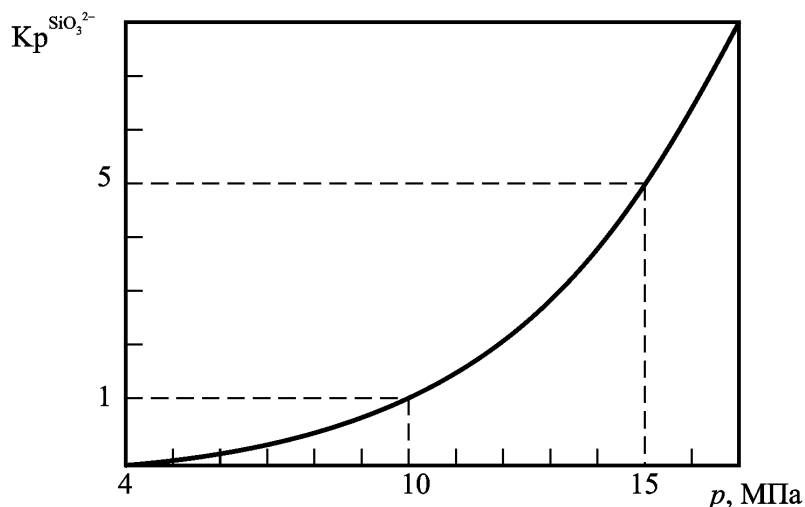


Рисунок 11.3 – Зависимость коэффициента распределения кремнекислоты от давления.

Первоначально промывка пара питательной водой осуществлялась в отдельном промывочном барабане (котел ТП-240: $P=18,1$ МПа), а с 1959 г. при освоении котла $P=15,2$ МПа барботажные устройства для промывки пара разместили внутри барабана. С тех пор и до настоящего времени эта схема успешно применяется в котлах.

Уменьшение содержания примесей в паре в процессе промывки происходит двумя путями, один из которых распространяется на примеси, находящиеся в состоянии парового раствора (избирательный унос), другой – на примеси, находящиеся в каплях котловой воды (механический унос).

Капли концентрированной котловой воды, унесенные паром, смешиваются с питательной водой, примеси растворяются в ней и в результате пар уносит влагу с гораздо меньшей концентрацией солей.

Особое значение промывка пара приобретает для удаления веществ, непосредственно в нем растворенных. Их содержание не может быть уменьшено никакой, даже самой глубокой, осушкой пара и зависит только от концентрации примесей в воде, с которой пар контактирует на выходе. Так как растворимость примесей в воде гораздо больше, чем в паре даже самых высоких давлений то, при пропуске насыщенного пара через питательную воду, растворенные в нем вещества перейдут в эту воду, а промытый пар унесет с собой примеси в количестве, пропорциональном их содержанию не в котловой воде, а в промывочной. Таким образом промывка пара позволяет значительно повысить его чистоту без увеличения продувки.

В барабанных котлах с рабочим давлением 11 МПа и выше промывка пара обязательна, так как растворимость кремниевой кислоты при этих давлениях значи-

тельно возрастает и без промывки пара обеспечить необходимые нормы по содержанию SiO_2 в паре за котлом не удастся.

Известны следующие способы организации промывки пара:

- барботаж предварительно осушенного пара через слой питательной воды;
- пропуск пара через сепараторы, смачиваемые питательной водой;
- распыливание питательной воды в потоке пара.

Наиболее широкое применение получил метод барботажа пара через слой питательной воды.

На рисунке 11.4 приведена схема устройства для промывки пара.

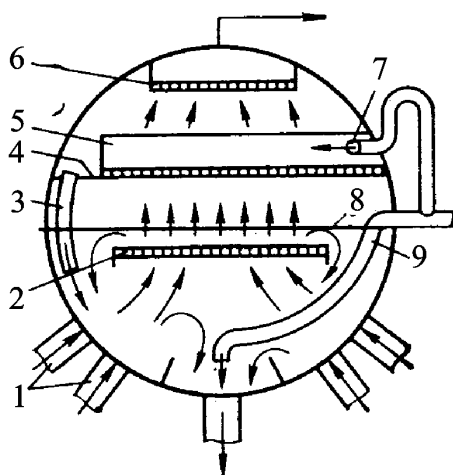


Рисунок 11.4 – Схема размещения паропромывочного устройства в барабане котла ТЭС высокого давления:

1-подвод пароводяной смеси; 2-дырчатый погруженный дроссельный щит; 3-опускные трубы для промывочной воды; 4-глухой продольный щит; 5-паропромывочное устройство; 6-пароприемный лоток; 7-подача питательной воды на промывку; 8-уровень воды в барабане; 9-подача основной части питательной воды к опускным трубам (в современных установках не применяется и вся питательная вода поступает по линии 7 на паропромывочный щит).

Питательная вода в количестве 40-50 % от ее общего расхода подается на паропромывочное устройство 5 (барботажный щит). Пар, проходя снизу вверх через отверстия в этом щите, препятствует протеканию через него воды, которая движется поверх щита поперек барабана и сливается в специальный корб.

При прохождении паровых пузырей сквозь слой питательной воды происходит растворение в ней большей части содержащейся в паре кремниевой кислоты и других солей. Одновременно питательная вода несколько нагревается за счет конденсации небольшой части пара.

Очень важно при этом обеспечивать оптимальную нагрузку барботажного щита, так как при чрезмерном ее увеличении возникает унос части питательной воды с паром в пароперегреватель, а при низкой нагрузке пар проходит лишь через часть отверстий в щитах, а через остальные вниз протекает питательная вода.

Отверстия в промывочном щите делают диаметром 6 мм, а число их выбирают, исходя из паропроизводительности котла, с учетом расхода пара на нагрев питательной воды до кипения и скоростей пара в отверстиях щита в зависимости от давления. Так как эффект промывки зависит от времени контакта пара с питательной водой, т.е.

от скорости пара и высоты слоя промывочной воды, то, следовательно, качество промытого пара практически не зависит от нагрузки котла.

Для отделения остаточной влаги над барботажным устройством размещают жалюзийный сепаратор и затем дырчатый лист для выравнивания скорости пара по сечению барабана. Паропромывочные устройства позволяют снизить кремнесодержание в паре в несколько раз.

Продувка парогенераторов.

В барабане котла одновременно с отводом из пароводяной смеси пара происходит концентрирование примесей котловой воды.

Для поддержания концентрации солей котловой воды в определенных пределах, приемлемых с точки зрения качества пара и образования отложений, производится постоянный вывод солей и взвешенных примесей из контура циркуляции путем организации продувки, а на восполнение удаленного количества котловой воды подается умягченная или обессоленная вода (в зависимости от типа котла).

На котлах барабанного типа используют два вида продувок:

- непрерывная — осуществляется из барабана котла;
- периодическая — из нижних коллекторов экранных труб.

Общепризнанным способом поддержания нужного качества котловой воды является непрерывная продувка: при постоянном поступлении примесей в водяной объем котла с питательной водой они должны и непрерывно выводиться. Для котлов с одной ступенью испарения место вывода непрерывной продувки не оговаривается: если качество котловой и продувочной вод равны, то место вывода, как и число точек продувки, не должно играть никакой роли. При организации ступеней испарения непрерывная продувка осуществляется из последней ступени. Чрезмерно увеличивать непрерывную продувку невыгодно по экономическим соображениям.

На ТЭС ее определяют расчетным путем или измерением. При этом необходимо учитывать, что величина продувки оказывает существенное влияние на концентрацию продувочной воды, а следовательно и на чистоту пара только для соединений, имеющих весьма малое значение коэффициента распределения K_p .

Для таких соединений, как кремниевая кислота, которая отлично растворяется в паре высокого давления, увеличение продувки не приводит к улучшению чистоты пара.

Расчет величины продувки выполняют по показателям качества котловой, питательной воды и насыщенного пара по солесодержанию S , щелочности Щ или кремнесодержанию SiO_2 , в зависимости от рабочего давления в парогенераторе.

$$p_n = \frac{a_{nv} - a_n}{a_{kv} - a_{nv}} \times 100\%,$$

где a_{nv}, a_{kv} и $\dot{a}_i$ - показатели качества (S , Щ или SiO_2), соответственно, питательной, котловой воды и пара.

Окончательное значение непрерывной продувки $\dot{d}_i$ устанавливают на основе проведения теплотехнических испытаний.

Согласно Правил технической эксплуатации величина продувки строго регламентируется (не менее 0,5 % и не более 1 % при химическом и термическом обессоливании подпиточной воды).

Вывод непрерывной продувки в отсутствие ступенчатого испарения выполняется из верхних слоев водяного объема барабана обычно сборной трубой с отводами по длине барабана. (Эта труба должна располагаться в стороне от ввода питательной воды и корректирующих реагентов).

Изменение режима работы горелочных устройств может сопровождаться изменением распределения примесей по водяному объему, в том числе приводить и к увеличению их суммарного содержания в водяном объеме. Имеет место также и эффект увеличения концентрации примесей при снижении нагрузки котла, так называемый выброс примесей. Во всех случаях при значительном росте концентраций примесей в воде непрерывной продувки целесообразно увеличение ее расхода (иногда с включением периодической продувки), пока концентрации остаются повышенными.

Уменьшение концентраций примесей в воде непрерывной продувки при неизменной нагрузке котла является сигналом ухудшения качества пара или появления «непродуваемых» зон в водяном объеме. Поступление примесей с питательной водой не изменилось, а вывод с продувкой уменьшился, это однозначно говорит об увеличении вывода примесей другими путями. Наиболее вероятной причиной может быть повышение влажности отводимого пара.

Непрерывная продувка на ТЭС и ТЭЦ автоматизируется. Наиболее часто применяют двухимпульсную систему, получающую сигналы от уровня воды в барабане и от соотношения расходов пара и питательной воды.

В связи с тем, что непрерывная продувка котла связана с энергетическими потерями тепла и конденсата на каждой электростанции должны быть схемы, предусматривающие использование выпара и утилизацию теплоты продувочной воды. Для этой цели для котлов высокого и сверхвысокого давления, как правило, устанавливают две ступени расширителей. Выпар направляется в деаэратор, а теплота продувочной воды – для подогрева исходной воды на ВПУ (рисунок 11.5).

Если на ТЭС установлены испарители, то наиболее экономично всю продувочную воду подавать в деаэраторы испарительных установок.

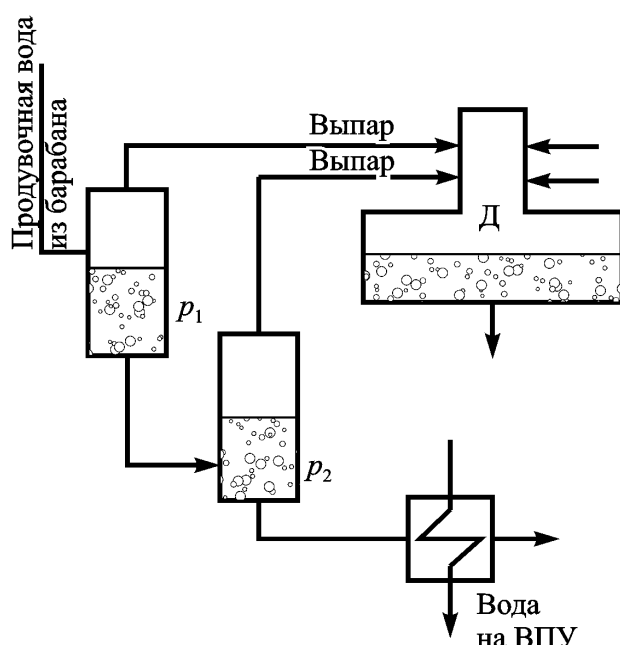


Рисунок 11.5 – Схема утилизации тепла продувочной воды котлов

Наряду с непрерывной продувкой предусматривают периодическую, которая выполняется из всех нижних точек контура. Котловая вода, как правило, содержит частицы крупнодисперсного шлама, которые скапливаются в нижних коллекторах экрана. Не попадая в барабан котла, они не могут быть удалены с продувочной водой. Переместить линии непрерывной продувки в нижние точки нельзя, так как это может вызвать нарушение циркуляции в контурах котла. Но если из нижних коллекторов делать весьма кратковременные периодические продувки, то без нарушения надежности циркуляции, можно эффективно освободить котловую

воду даже от тяжелых и крупных частиц продуктов коррозии. Режим этой продувки регламентируется специальной инструкцией на каждой станции.

Периодическую продувку проводят кратковременно, поочередно (по одному) из каждого нижнего коллектора. Одновременная продувка из двух, а тем более из большего количества коллекторов не допускается, так как она может привести к опорожнению барабана котла. Продувка нижних точек солевого отсека должна осуществляться в 2-3 раза чаще, чем продувка нижних точек чистого отсека. Периодическая продувка мала и в системе электростанций не используется, а целиком сбрасывается. Периодическая продувка должна удалять лишь выпавшие в осадок нерастворимые примеси и не подменять собой непрерывную продувку. Для этого линии периодической продувки должны включаться на весьма непродолжительное время. Точки периодической продувки должны располагаться в застойных зонах водяного объема котла. Нарушение режима или исключение периодической продувки приводит к прикипанию шлама в экранных трубах с образованием вторичных отложений.

11.3 Организация ВХР энергетических котлов барабанного типа

Согласно «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» нормирование теплоносителя для котлов барабанного типа осуществляют по качеству котловой, питательной воды и перегретого пара. Нормы качества напрямую определяются рабочим давлением котла, соответственно, рабочее давление определяет и водно-химический режим.

При средних давлениях растворимость всех примесей в паре, включая кремниевую кислоту, незначительна. Поэтому содержание кремниевой кислоты в питательной воде для котлов средних давлений не нормируется. Соответственно в конструкциях этих котлов не предусматривается промывка пара. В тоже время в паровых котлах давлением до 7 МПа соли, уносимые паром из котловой воды, присутствуют только в каплях котловой воды. Отделение этих капель, увеличение «сухости» пара – путь к уменьшению осаждения солей в трубах пароперегревателей и на лопатках турбин.

Паросепарационные устройства могут быть непосредственно связаны с циркуляционными контурами котла (внутрибарабанные и внебарабанные) и не связанные с ними – включены в паропровод между барабаном котла и пароперегревателем.

Второй тип сепарации – паровые выносные циклонные, никак не влияя на циркуляцию в котле, позволяют надежно сепарировать влагу из пара за счет центробежного эффекта (скорость ввода пара в циклон составляет 30-40 м/с при средних давлениях).

Основным водно-химическим режимом является фосфатирование.

Ввод фосфатов производится в барабан котла. Если котел выполнен со ступенчатым испарением, то поступление фосфатов организуют в чистый отсек барабана.

Для таких котлов возможно применение и комплексонного режима. Однако при нормируемых значениях жесткости питательной воды для котлов средних давлений и степени упаривания котловой воды он дороже в связи со значительным расходом комплексона на образование комплексонатов кальция.

Наиболее оптимальным при организации водных режимов для котлов среднего давления является режим фосфатирования с предварительной комплексонной обработкой в процессе каждой растопки. Технологии ее такова: перед растопкой котла его водяной объем заполняется холодной питательной водой, содержащей 300-500 мг/кг трилона Б. В процессе растопки после достижения температуры теплоносителя 40-150⁰С при давлении Р=0,5-0,6 МПа дальнейший подъем температуры не производится в течение 1,5 – 2 часов. В результате этого поверхности труб очищаются и подготавливаются к образованию на них оксидной пленки, а образующиеся при этом комплексонаты железа переходят в раствор.

На втором этапе температуру поднимают до рабочей.

При этом, перешедшие в раствор комплексонаты железа термически разлагаются в контакте со сталью, образуя на поверхности стенки трубы защитные оксидные пленки. Важно то, что этот процесс зависит только от уровня температуры теплоносителя, а не от уровня тепловой нагрузки металла, как для обычных накипей. Поэтому образование оксидной пленки происходит как на обогреваемых, так и на необогреваемых трубах, практически равномерно по периметру. Чем выше температура среды, тем глубже идет разложение комплексонатов железа и тем прочнее образовавшаяся защитная пленка. Затем, после растопки, эксплуатация котла проводится при режиме фосфатирования. Данная технология может применяться и для других типов котлов.

Питательная вода при применении как фосфатного, так и комплексонного режимов должна корректироваться аммиаком и гидразином.

Для котлов высокого давления требования к теплоносителю ужесточаются. Поэтому подпиточная вода готовится по схемам обессоливания, а в конструкциях этих котлов установлены паропромылочные устройства, т.к. питательная вода нормируется и по содержанию в ней кремниевой кислоты.

“Правилами технической эксплуатации электростанций и сетей” для котлов с рабочим давлением 11 МПа рекомендуются также два водных режима: фосфатный и комплексонный. Питательная вода корректируется аммиаком и гидразином.

Однако при этом необходимо учитывать, что, чем выше качество питательной воды, тем более фосфатирование теряет свою актуальность, так как состав отложений при этом резко меняется и основу их составляют уже оксиды металлов, а не соли жесткости. При наличии избытка ионов PO_4^{3-} это может привести к образованию отложений, состоящих из фосфатов железа.

Преимущества фосфатного режима для высокого давления проявляются только в периоды резко повышенных присосов охлаждающей воды в конденсаторах турбин, предотвращая кальциевые накипеобразования. При нормальной плотности конденсатора и высоких тепловых нагрузках экранных труб опыт эксплуатации котлов данного типа на фосфатном режиме выявил серьезные недостатки.

В связи с минимальным содержанием в питательной воде ионов кальция, фосфат – ионы не только образуют железофосфатные отложения ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4), но и проникают в дефекты решетки магнетита, замещая атомы кислорода и разрыхляя тем самым защитную пленку на стали. Это способствует развитию коррозии с проникновением в металл выделяющегося водорода (новодороживание стали).

В результате на котлах высокого давления и особенно при работе на жидком топливе, которое вызывает высокие тепловые нагрузки, наблюдались хрупкие, бездеформационные разрушения экранных труб. Также наблюдались отложения кислых фосфатов, которые, взаимодействуя с защитной магнетитовой пленкой, разрушали ее, интенсифицируя тем самым коррозию.

Для устранения выявленных недостатков на котлах высокого давления был рекомендован модифицированный (эквивалентный) фосфатный режим. Суть его заключается в снижении концентрации фосфатов в котловой воде с одновременным введением сильной щелочи NaOH в количестве 1-2 мг/кг, что позволяет снизить скорость образования железофосфатных отложений, вследствие незначительной концентрации фосфатов, а также уменьшить интенсивность коррозии труб экранной системы.

Наряду с модифицированным фосфатным режимом «Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей» разрешен комплексонный водный режим. Подпиточная вода для котлов высокого давления готовится по схеме обессоливания, поэтому жесткость питательной воды очень мала и основной ее примесью являются оксиды железа. Главное назначение комплексонного водного режима состоит в обеспечении образования и поддержании защитных оксидных пленок в экранных трубах. Равномерное распределение образующегося магнетита по всем обогреваемым и необогреваемым трубам поверхности парообразующей системы котла, высокая теплопроводность пленки, малая ее толщина показывают на оптимальность комплексного

водного режима для котлов высокого давления. Тем не, менее по ряду объективных причин, широкого применения данный режим не получил.

Барабанные котлы давлением 15,5 МПа в парообразующей системе занимают заметное место в энергосистеме Республики Беларусь. Для таких котлов вопрос обеспечения высокой чистоты пара по кремниевой кислоте решен за счет обязательного обескремнивания добавочной воды и промывки пара питательной водой.

Поэтому основным компонентом примесей питательной воды, определяющим надежность водного режима, являются железо- и медноокисные соединения. В парообразующей системе котла происходит повышение их концентрации как за счет упаривания, так и поступления в котловую воду продуктов коррозии самого котла и оборудования конденсатно-питательного тракта.

В “Правилах технической эксплуатации электрических станций и сетей” для таких котлов регламентируется тоже режим фосфатирования, хотя его недостатки при сверхвысоких давлениях усугубляются с ростом температур в экранных трубах еще сильнее, чем в котлах высокого давления.

Разрушения носят характер хрупких бездеформационных, с практически полной потерей пластичности. Причиной этих разрушений является также наводороживание перлитных сталей, из которых выполнены экранные трубы.

В течение последних лет наблюдается тенденция к всемерному снижению избытка фосфатов в чистом отсеке с 20-30 до 1-2 мг/кг. Но даже при таком небольшом избытке фосфатов их концентрация в солевом отсеке может составлять более 10-15 мг/кг, что способствует интенсификации образования внутренних железофосфатных отложений. В то же время снижение избытка фосфатов приводит к изменению химсостава отложений. В них повышается содержание железа до 80 % и более (обычно 40-50 %), отсутствуют натрий и фосфаты, что способствует повышению теплопроводности отложений и уменьшению химической агрессивности. Применение режима фосфатирования на котлах данного типа выявило еще одну проблему: при фосфатировании прослеживается повышенный вынос с паром хлоридов, в зависимости от концентрации фосфатов в котловой воде, что сказывается на повышении агрессивности первичного конденсата в проточной части турбин, а, следовательно, на снижении надежности их лопаточного аппарата и дисков. Данное обстоятельство также подтверждает целесообразность минимального фосфатирования котловой воды. Одновременно, для поддержания устойчивой щелочности котловой воды, рекомендуется дозирование в барабан котла порядка 2 мг/кг свободной едкой щелочи.

Именно такой модифицированный (эквивалентный) фосфатный режим принят в настоящее время в качестве основного и для котлов сверхвысоких давлений, эксплуатируемых в Белорусской энергосистеме. В питательную воду дозируют аммиак и гидразин.

Несоответствие традиционных ВХР котлов барабанного типа и их конструкций становится все более актуальным. Практически все конструкции барабанных котлов рассчитываются на ухудшенное качество питательной воды, но на получение пара высокого качества. Получается парадокс – котлы питаются водой, качество которой

на порядок ниже, чем у котлов прямоточного типа, а пар должны выдавать того же качества.

За рубежом вопросы качества питательной воды и пара барабанных котлов давно решены за счет применения для питания котлов глубокообессоленной воды, применения установок по очистке основного конденсата, перехода на одноступенчатое испарение.

Тепловые схемы наших ТЭС, проектные решения, конструкции котлов и конструкционные материалы ограничивают применение других ВХР, а фосфатно-щелочной режим не всегда в состоянии обеспечить надежную работу котлов.

11.4 Хеламиновый водно-химический режим

К недостаткам рассмотренных выше режимов можно отнести: использование для коррекции теплоносителя одновременно нескольких реагентов (фосфаты, едкий натр, аммиак, гидразин); недостаточно высокую эффективность защиты теплоэнергетического оборудования от коррозии и отложений; необходимость применения специальных мер консервации при простоях оборудования для защиты от стояночной коррозии.

В настоящее время часть котлов барабанного типа в энергосистеме республики Беларусь эксплуатируется на хеламиновом ВХР.

Хеламин можно использовать для коррекции водного режима барабанных котлов любого давления, а также в системах теплоснабжения и водопотребления. Его действие основано на способности образовывать на обрабатываемой поверхности защитной пленки, которая успешно противостоит коррозионным процессам и образованию накипей. Образование защитной пленки происходит за счет способности данного вещества адсорбироваться на поверхности металла и тем самым препятствовать контактам агрессивных сред и газов (CO_2 и O_2) с поверхностью металла. Это свойство, а также наличие диспергирующих свойств обуславливает надежную изоляцию и перевод в тонкодисперсный шлам неорганических примесей, присутствующих в воде, которые в процессе многократной циркуляции и упаривания выкристаллизовываются из воды и легко выводятся из тракта парогенератора посредством непрерывной и периодической продувки. В отличие от режима ввода фосфатов, которые воздействуют только на катионы кальция, хеламин предупреждает образование всех видов отложений. Кроме того не требуется корректировка питательной воды аммиаком и гидразином.

Ввод хеламина можно производить в любую точку конденсатно-питательного тракта, но как правило, используют штатные схемы дозирования реагентов (фосфатов или аммиака и гидразина).

Применение хеламинового водно-химического режима обеспечивает:

- образование защитной пленки на внутренней поверхности оборудования, что ведет к снижению интенсивности коррозионных процессов;

- длительность межпромывочного периода газомазутных котлов более 25000 ч (при допустимом количестве отложений в наиболее теплонапряженной зоне 400 г/м³);
- уменьшение количества вредных стоков;
- упрощение операций по пуску и основу котлов;
- при необходимости консервацию всего тепломеханического оборудования, выведенного в резерв, в целом на длительный срок до 2 лет;
- не повышает солесодержание воды и пара (удельная электропроводимость котловой воды при фосфатировании для котла Р=10 МПа составляет порядка 280 мкСм/см, при переводе этого котла на хеламин, УЭП снизилась до 25 мкСм/см).

При переводе котлов на новые режимы, в том числе и на хеламин необходима тщательная предварительная очистка всего оборудования пароводяного тракта.

С 1997 года начался перевод теплоэнергетического оборудования концерна «Белэнерго» на хеламинный ВХР. Положительный опыт промышленного внедрения ингибитора ХЕЛАМИН на РУП «Минскэнерго», «Могилевэнерго», «Гомельэнерго», «Витебскэнерго», «Брестэнерго», «Гродноэнерго» позволил к настоящему времени перевести значительную часть барабанных котлов среднего и высокого давления, находящихся в эксплуатации концерна «Белэнерго» на хеламиновый водный режим.

11.5 Перспективные водные режимы барабанных котлов

Постепенный отход от фосфатного режима назревал уже достаточное время по мере участвовавших отказов вследствие недостатков фосфатного режима приведенных выше.

Энергосистемы многих зарубежных стран (США, Англии, Германии, Японии и др.) длительно и успешно эксплуатируют барабанные котлы высоких и сверхвысоких давлений при бесфосфатном режиме в двух вариантах: с дозированием и без дозирования в котловую воду NaOH. Максимальный срок наработки котлов на бесфосфатном режиме имеет энергокомпания Австралии. Большинство энергоустановок имеют БОУ, но ряд электростанций успешно работает при бесфосфатном режиме в отсутствие БОУ. При этом во всех случаях питательная вода обрабатывается аммиаком и гидразином.

Преимуществами данных водных режимов по сравнению с традиционным фосфатным являются:

- минимальная интенсивность коррозии водных топочных экранов (практическое отсутствие коррозионных повреждений);
- исключение железификационных отложений и в целом минимальная интенсивность накипеобразования;
- упрощение эксплуатации котлов;

- отсутствие дополнительных устройств для хранения, приготовления и дозирования фосфатов.

Важнейшим условием длительной и экономичной эксплуатации котлов на бесфосфатном водном режиме является очистка всего турбинного конденсата на БОУ. Другим условием считается регулярное проведение химических промывок котлов, периодичность которых при бесфосфатном режиме возрастает. Согласно нормативным требованиям научного центра США по энергетике (EPRI) при бесфосфатном режиме должна обеспечиваться величина электропроводимости питательной воды не более 0,2 мкСм/см, величина рН до 9,3 (9,0 – 9,6 при отсутствии медных сплавов в цикле), концентрация соединений меди – 2 мкг/кг.

Важнейшим параметром качества котловой воды считается электропроводимость, которая для варианта бесфосфатного режима без дозирования едкого натра не должна превышать 5 мкСм/см.

В ряде стран (Германия, Англия) в качестве основного принят вариант бесфосфатного режима с дозированием едкого натра, концентрация которого в котловой воде обычно не превышает 2-3 мг/кг. Величина рН котловой воды, рекомендуется в пределах от 9,3 – 9,5 до 9,7 – 10,0. При этом следует иметь в виду, что зарубежные котлы не имеют ступенчатого испарения.

Практически новой проблемой при выборе и реализации оптимального водного режима барабанных котлов высокого и сверхвысокого давления и обеспечение нормируемого качества пара является органика, которая раньше рассматривалась энергетиками только из-за вспенивания котловой воды и повышения тем самым механического выноса и влажности насыщенного пара. Сейчас такие высокие концентрации органических загрязнений до котла не доходят, но даже небольшие количества термализуются в области высоких температур (в данном случае в барабане) с образованием преимущественно кислых продуктов. Эти продукты в области высоких температур не могут быть нейтрализованы аммиаком, основные свойства которого практически исчезают при высоких температурах, однако успешно нейтрализуются сильным основанием NaOH. Нейтрализация является необходимой для сохранения защитной оксидной пленки на металле – магнетита, растворимость которого резко увеличивается как в кислой, так и в щелочной средах с соответствующим “оголением” металла и его возможной коррозией.

В масштабах бывшего СССР, включая и Беларусь, начиная с 60-х годов проводились промышленные испытания по применению бесфосфатного водного режима на барабанных котлах, которые показали его перспективность. Однако наши ТЭС имеют ряд своих специфических особенностей, которые необходимо учитывать при реализации данного режима:

- котлы, как правило, имеют две ступени испарения с большим концентрированием примесей во второй ступени;
- в котлах широко используется жидкое топливо с соответствующим увеличением теплового потока и возможностью большего концентрирования примесей котловой воды;

- в связи с широким использованием теплоснабжения тепловая схема включает в себя подогреватели сетевой воды, которые являются потенциальным источником ухудшения качества питательной воды котлов;
- в пароводяных трактах отсутствуют БОУ.

Принимая во внимание бесспорные достоинства бесфосфатных режимов, необходимо стремиться к их внедрению на белорусских ТЭС. Однако при этом следует учитывать, что реализацию бесфосфатного водного режима необходимо осуществлять с учетом конструкции барабанного котла, тепловой схемы, качества исходной и добавочной воды. Максимальное внимание должно быть уделено организации автоматического контроля гидравлической плотности конденсатора и сетевых подогревателей, качеству котловой воды. Необходимо снизить солевую кратность котлов со ступенчатым испарением, по возможности оснастить их БОУ.

В настоящее время на ряде зарубежных ТЭС (США, Германия, Россия) ведутся активные работы по применению кислородного водного режима в контурах естественной циркуляции котловой воды барабанных котлов сверхвысокого давления для энергоблоков, оборудованных обессоливающими установками.

11.6 Водно-химические режимы прямоточных котлов сверхкритического давления

Сверхкритические параметры пара соответствуют давлению выше 22,1 МПа. При этом давлении вода в точке фазового перехода при нагреве непосредственно переходит в перегретый пар, минуя стадию кипения, и скрытая теплота парообразования равна нулю. Единственным возможным типом парогенератора при СКД является прямоточный котел. В нем осуществляется одноразовое движение среды через экономайзер, топочные экраны и пароперегревательные поверхности нагрева, рециркуляция среды отсутствует. Главные конструктивные отличия прямоточных котлов СКД от барабанных докритического давления – отсутствие барабана и особенности экранирования топочной камеры. В остальном их конструкции весьма схожи.

Задача ВХР блоков СКД – организация такого водного режима эксплуатации парогенераторов, чтобы максимальная температура металла была бы ниже температуры окалинообразования на наружной поверхности трубы и температуры изменения структуры металла.

Факторы, влияющие на надежность парогенерирующих элементов котла, условно можно разделить на две группы:

1. Факторы, влияющие на наружную поверхность экранных труб (процесс горения, окалинообразование, наружное загрязнение, высокотемпературная коррозия и т.д.).
2. Факторы, влияющие на внутренние поверхности экранных труб (внутренние отложения, условия теплообмена, массовая скорость, энтальпия потока и т.д.).

Все эти факторы влияют на температуру стенки металла трубы. Ее повышение до 600 °С приводит к изменению структуры металла и разрыву экранных труб.

В настоящее время прямоточные котлы СКД являются основой развития мировой теплоэнергетики. Но при этом необходимо учитывать то, что прямоточность системы котла делает отложения практически неизбежными, что приводит к необходимости обеспечения исключительно жестких требований к качеству питательной воды. Данная проблема была успешно решена за счет глубокого трехступенчатого обессоливания подпиточной воды и установки после конденсатора блочной обессоливающей установки (БОУ) для тщательной очистки турбинного конденсата от продуктов коррозии и растворенных солей. Гораздо сложнее решался вопрос о коррекционной обработке питательной воды для защиты конструкционных материалов пароводяного тракта энергоблоков от коррозионных разрушений, в результате которых основными примесями в теплоносителе являются уже не соли, а продукты коррозии (в основном оксиды железа и меди). Даже при их малом содержании в питательной воде блоков СКД (10-12 мкг/кг) происходит постепенное накопление оксидов, особенно в нижней радиационной части котла, которая несет наибольшие тепловые нагрузки, часть этих примесей с паром поступает в проточную часть турбин.

Для уменьшения скорости коррозии на конденсатопитательном тракте и поверхностях нагрева котла кроме тщательной очистки воды необходимо и ее кондиционирование тем или иным реагентом, т.е. создание оптимального ВХР. Функция кондиционирующего реагента сводится обычно к пассивации поверхности металла, т.е. к созданию защитных оксидных пленок. Задача эта относительно проста при наличии в контуре только одного металла, например, стали и значительно усложняется, если в тракте имеется второй металл с иными электрохимическими характеристиками.

При наличии в тракте энергоблока двух конструкционных материалов – стали и латуни – необходимо было реализовать такой ВХР, который благоприятно действовал на латунь и сочетался бы со свойствами стали, не принося ей вреда.

Первоначально на советских энергоблоках СКД был принят слабоаммиачный режим. Опыт эксплуатации показал, что данный режим не является оптимальным не только для меди, но и для стали, которая для надежной защиты требует работы при потенциалах, отвечающих более щелочной среде, т.е. при более высоких значениях $pH \geq 9,5$.

Во второй половине 60-х годов в результате испытаний, проведенных непосредственно на действующих блоках СКД, рядом авторов была установлена взаимосвязь концентрации железа в питательной воде со значением ее pH при дозировании в питательный тракт аммиака. По мере повышения pH от 9,0 до 9,6 концентрация железа в питательной воде снижалась от 10 до 1-2 мкг/кг. Этот результат в сочетании с применением гидразина в качестве поглотителя растворенного в воде кислорода был подтвержден последующей эксплуатацией на гидразионно-аммиачных водных режимах (ГАВР) многочисленных блоков СКД на ТЭС различных стран.

Гидразин выполняет функцию связывания кислорода, концентрация которого строго лимитируется наличием меди в тракте; аммиак, являющийся слабым летучим основанием, вводился для поднятия pH среды, так как в щелочной среде растворимость оксидов металлов снижается. Вводить для подщелачивания сильную щелочь в конденсатно-питательный тракт прямоточных котлов, естественно, было нельзя.

Однако опыт эксплуатации показал, что гидразинно-аммиачный водный режим и при более высоком значении показателя pH не является оптимальным ни для железных, ни тем более для медных частей тракта. Причиной является исчезновение оксидных пленок меди на ее поверхности, вследствие образования медно-аммиачных комплексов - аммиакатов, с довольно высокой растворимостью в воде. Растворимые аммиакаты меди различного состава становятся преобладающими формами существования меди уже начиная с $pH > 6$, и, следовательно, аммиак не является защитным реагентом для меди в присутствии даже очень небольших концентраций кислорода. Недостаточно пригоден для медных сплавов и чисто гидразинный режим, так как гидразин при повышенных температурах неустоек и подвергается термолизу с образованием того же аммиака. Сам гидразин также является комплексообразователем для меди, хотя эти комплексы являются менее прочными, чем аммиакаты. Осложнялась работа проточной части турбин в связи с усиленным выносом с паром коррозионно-агрессивных анионов, в первую очередь хлоридов. Кроме того высокоаммиачный режим требовал, естественно, полного отказа от сплавов на основе меди и работы конденсатоочистки в менее эффективном режиме «аммонекс-процесса».

Гидразин, наконец, мало пригоден с экологической точки зрения, а это становится все более важным. Он обладает токсичностью, в частности, канцерогенностью, и поэтому всё больше теряет свое, когда-то уникальное для защиты металлов значение. Подавляющее большинство разработанных западными фирмами заменителей гидразина также содержат функциональные группы с азотом и, следовательно, в процессе термолиза также выделяют опасный для медных сплавов аммиак.

Кроме режима повышенного аминирования были попытки эксплуатации энергоблоков СКД на восстановительном водном режиме. При данном режиме коррекцию питательной воды вели только гидразином, который является достаточно надежным ингибитором коррозии для латуни и аустенитной стали, а также сталей, используемых для трубных системы ПНД. Показатель pH для питательной воды необходимо было поддерживать в пределах $7,7 \pm 0,2$.

Опыт эксплуатации показал ряд преимуществ данного режима для оборудования конденсатно-питательного тракта, БОУ, но, за счет снижения показателя pH , в проточной части турбин столкнулись с развитием активной коррозии металла лопаток, особенно в ЧНД.

Были попытки использования для энергоблоков СКД комплексного режима, но и он широкого применения не получил.

Начиная с середины 70-х годов, переход отечественных прямоточных энергоблоков сверхкритических параметров на окислительный водно-химический режим в большинстве случаев оказался буквально «спасительным». Было решено много про-

блем, связанных с основными задачами водно-химического режима не только котлов (что тогда казалось главным), но и турбин по минимизации коррозии и отложений. Повреждения при единственном до середины 70-х годов слабоаммиачно-гидразинном режиме ($pH = 9,1 \pm 0,1$) парогенерирующих труб (главным образом, наиболее теплонапряженных НРЧ) были действительно существенными и нужно было переходить либо на окислительный (кислород, воздух), либо на принятый тогда в США высокоаммиачный ГАВР ($pH > 9,6$) "Аммонекс". Тогда советская энергетика пошла по первому пути, что оказалось единственно правильным решением, но при выполнении ряда условий: электропроводность питательной воды должна быть не более 0,3 мкСм/см, требовалось отсутствие в конденсатно-питательном тракте сплавов на основе меди, полное отсутствие органики (и галогенопроизводных органики). Американские энергетики к этому выводу, пришли лишь в начале 90-х годов, причем, главным образом, по причине повреждений не столько котлов, сколько турбин.

Организация нейтрально-окислительных ВХР энергоблоков СКД

Основанием и предпосылкой для применения НОВР послужили исследования, показавшие, что углеродистая сталь в условиях эксплуатации питательного тракта энергоблоков при температуре до 300°C может пассивироваться молекулярным кислородом при соблюдении следующих условий:

- обеспечение высокого качества питательной воды по электропроводимости водородкатионированной пробы. Согласно «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» электропроводимость пробы должна быть $\chi_n^6 < 0,3$ мкСм/см;
- поддержание показателя pH пробы питательной воды при температуре 25°C $pH_{25} \geq 7,0$;
- полное отсутствие в тракте конструкционных материалов, содержащих медь;
- отсутствие в питательной воде любых примесей, особенно, органических.

Длительный опыт эксплуатации прямоточных котлов СКД на НОВР доказал, что данный режим является наиболее экологичным и экономичным из всех известных в настоящее время.

Основными окислителями при организации нейтрально-окислительных водных режимов являются воздух, газообразный кислород O_2 , перекись водорода H_2O_2 .

Исследованиями установлено, что минимальной скорости коррозии углеродистой и низколегированной сталей в обессоленной воде соответствует содержание в ней кислорода в пределах 20 - 200 мкг/кг. При этом необходимо учитывать, что при работе энергоблока допускать колебания концентрацией кислорода в питательной воде в пределах от минимума до максимума в коррозионном отношении нежелательно. Содержание окислителя в теплоносителе должно быть достаточным для поддержания на поверхности металла пароводяного тракта качественной защитной пленки

и не более того. Оптимальное содержание окислителя должно быть в каждом конкретном случае установлено опытным путем. Его дозирование необходимо вести автоматически, непрерывно контролируя. На энергоблоках СКД белорусской энергосистемы ввод окислителя допускают в конденсатный или питательный тракт, на западе только в конденсатопровод перед ПНД.

При организации нейтрально-окислительных водных режимов деаэраторы переводят в режим работы подогревателя смешивающего типа.

НОВР с дозированием кислорода. Первая точка ввода газообразного кислорода, как правило, организуется на конденсатном участке тракта перед конденсатным насосом II подъема. Кислород вводится в количестве порядка 400 мкг/кг.

Для коррекции величины показателя pH в небольших количествах вводят аммиак (~30-60 мкг/кг). Отказаться от его ввода нельзя, т.к. значение показателя pH переходит в кислую область, что может привести к росту концентрации железа по всему пароводяному тракту за счет активизации процессов коррозии. Для защиты от коррозии питательного тракта и тракта котла кислород вводят также и в питательную воду после деаэратора в количестве порядка 100 мкг/кг.

При большей дозе кислород может быть не израсходован на тракте до первичного пароперегревателя, изготовленного из аустенитных сталей, и его воздействие может оказаться и негативным

НОВР с дозированием раствора перекиси водорода. Первый НОВР с дозированием перекиси водорода был реализован в 1967 г. на ТЭС г. Гамбурга.

Дозирование H_2O_2 производится также на КЭН II с корректировкой величины показателя pH небольшими дозами аммиака. Механизм воздействия перекиси водорода на образование оксидных пленок, и их характеристики получаются несколько отличными от оксидных пленок, полученных при реализации НОВР с дозированием кислорода.

Анализ работы энергоблоков на НОВР с различными окислителями позволяет говорить о некотором преимуществе режима дозирования перекиси водорода перед дозированием кислорода. Так, в частности, скорость нарастания отложений для перекисьводородного режима почти в 1,7 раза меньше, чем при кислородном, и, одновременно, теплопроводность этой оксидной пленки в 3,5 раза больше. Однако необходимо отметить, что прочность и толщина оксидных пленок и при одном и другом режиме не так значительны, чтобы можно было допускать перерывы в дозировании окислителей.

Температуры металла экранных труб при работе на перекисьводородном режиме были практически постоянны, а самые максимальные значения не превышали 525°C.

Таким образом, можно сказать о некотором преимуществе режима дозирования перекиси водорода перед дозированием кислорода, но для осуществления данного режима необходимо обеспечить наличие перекиси водорода на ТЭС, в то время как кислород там безусловно имеется в электролизерных. Поэтому, учитывая достаточно высокие показатели НОВР с дозированием кислорода, предпочтение отдано именно ему.

Анализ работы энергоблоков на гидразионно-аммиачном водном режиме и на НОВР с дозированием кислорода доказал бесспорные достоинства последнего.

Основными из них являются:

- резкое снижение роста температур поверхностей нагрева за 1000 часов работы (с 10-15 °С до 3-5 °С) за счет уменьшения в 3 – 4 раза величины отложений в трубах НРЧ;
- уменьшение скорости эрозионно-коррозионных процессов в питательном тракте, что приводит к существенному снижению концентрации железа в питательной воде ниже нормируемого значения (5 – 7 мкг/кг и ниже);
- увеличение межпромывочного срока эксплуатации оборудования, что приводит к значительной экономии дефицитных реагентов, на проведение эксплуатационных химических промывок котла и турбин;
- отказ от дозирования гидразина и больших количеств аммиака удешевляет и упрощает эксплуатацию энергоблока, существенно увеличивает длительность межрегенерационного периода фильтров БОУ, а, следовательно, приводит к экономии NaOH и H₂SO₄ на регенерацию фильтров и сокращение общего объема сточных вод БОУ;
- полный отказ от применения высокотоксичного гидразин-гидрата и значительное сокращение расхода аммиака.

Основной проблемой при организации НОВР в настоящее время являются органические примеси в питательной воде, не удаленные на стадии очистки подпиточной воды. Если катионы и анионы растворенных солей успешно удаляются на ВПУ и БОУ, а главное, хорошо контролируются при измерении электропроводимости питательной воды и конденсата, то органические загрязнения плохо удаляются и сложно контролируются.

Проведенные исследования не оставляют сомнений, что в присутствии кислорода органические соединения в пароводяном тракте энергоблоков подвергаются окислению и термолизу с образованием различных коррозионно-активных кислот (угольной, уксусной, муравьиной, пропиновой и т.д.). В результате конструкционные материалы подвергаются коррозионным повреждениям, вызывающим разрушение оксидной пленки, а затем усиленную коррозию стали, в том числе коррозионное растрескивание под напряжением. Это привело к необходимости дополнить нормируемые показатели обессоленной воды для блоков СКД новым показателем - общий органический углерод (ООУ). Значение ООУ в обессоленной воде установлено на уровне $\leq 0,2$ мг/кг. Соответственно были созданы новые приборы для мониторинга общего органического углерода в водоисточниках, системах водоподготовки и конденсатно-питательных трактах ТЭС и АЭС.

ГЛАВА XII. ВОДНЫЕ РЕЖИМЫ КОНТУРОВ ЭНЕРГООБЛОКОВ С РЕАКТОРАМИ ТИПА ВВЭР

12.1 Задачи водно-химических режимов энергоблоков АЭС

Рациональная организация ведения водно-химических режимов (ВХР) является важным фактором для надежной эксплуатации АЭС. Водно-химический режим должен быть организован таким образом, чтобы обеспечивалась целостность защитных барьеров (оболочек тепловыделяющих элементов и границ контура теплоносителя) и соблюдались требования радиационной безопасности. Надежность работы любого элемента теплоэнергетического оборудования определяется взаимным влиянием трех факторов:

- конструкцией аппарата;
- конструкционными материалами;
- водно-химическим режимом (коррозионная агрессивность теплоносителя).

На действующих АЭС единственным фактором, на который сравнительно просто можно повлиять при умеренных капитальных затратах, является водно-химический режим. Однако следует заметить, что одними только средствами водно-химического режима кардинально повысить надежность эксплуатации оборудования невозможно в принципе. Кроме этого необходимо:

- обеспечение надлежащей плотности конденсаторов турбин, так как даже самые современные технологии очистки конденсата не обеспечат требуемого качества питательной воды;
- применение однородных конструкционных материалов (сплавы на основе либо железа, либо меди), что позволяет поддерживать значения pH, соответствующие минимуму скорости коррозии;
- подавление эрозионно-коррозионного износа некоторых элементов оборудования пароводяного тракта (ПВД, трубопроводов влажного пара). При изменении водного режима это достигается лишь частично, а полностью проблема решается применением сталей с содержанием хрома около 2 % и снижением скорости течения среды.

Для повышения надежности эксплуатации оборудования АЭС наряду с работами по совершенствованию водно-химического режима должны быть предусмотрены и вопросы замены конструкционных материалов.

Конкретные методы и средства поддержания качества теплоносителя и других рабочих сред, а также нормы их качества для АЭС с реакторами различного типа установлены в стандартах и нормативных документах.

По классификации контролируемые показатели качества рабочей среды подразделяются на:

нормируемые показатели, соблюдение которых обеспечивает проектный ресурс безопасной и надежной эксплуатации парогенератора и оборудования второго контура без снижения экономичности;

диагностические показатели, которые дополнительно информируют персонал АЭС о правильности ведения ВХР и отклонения которых указывают на нарушения в работе технологических систем обеспечения ВХР.

Значения нормируемых показателей качества (например, «нормы качества») устанавливаются в зависимости от энергетического уровня мощности (меньше или равно $35 \% N_{ном}$ или больше $35 \% N_{ном}$), на котором в данный период работает энергоблок.

Нормы качества рабочей среды и ограничения по эксплуатации при работе энергоблока устанавливаются отдельно для указанных энергетических уровней мощности при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей качества питательной или продувочной воды.

Отклонения нормируемых показателей качества от предельных значений приводят к нарушению нормальной эксплуатации вследствие развития негативных эффектов, в частности, в результате развития коррозионных повреждений. На АЭС для нормируемых показателей качества определены контрольные уровни, эксплуатационные пределы и в отдельных случаях регламентированы уровни действия при отклонениях нормируемых показателей качества от эксплуатационных пределов, включая оперативное вмешательство персонала в работу систем обеспечения ВХР, снижение мощности или останов реактора. Нормируемые показатели необходимо измерять с использованием метрологически аттестованных методик и средств контроля.

Нормальная эксплуатация — эксплуатация в определенных проектом эксплуатационных пределах и условиях.

Контрольные уровни — значения показателей качества, установленные для оперативного контроля, закрепления достигнутого уровня ниже эксплуатационных пределов, обеспечения совершенствования ВХР в целях повышения радиационной безопасности персонала, увеличения ресурса работы оборудования, повышения надежности и безопасности его эксплуатации.

Эксплуатационные пределы — значения параметров и характеристик состояния систем (элементов) и АЭС в целом, заданных проектом для нормальной эксплуатации.

Первый уровень действия — предельное значение нормируемого показателя, при отклонениях от которого не гарантируется долгосрочная надежность оболочек тепловыделяющих сборок, оборудования и трубопроводов контура многократной принудительной циркуляции (оборудования и трубопроводов контура охлаждения СУЗ), поэтому необходимо изменение режима эксплуатации.

Первый уровень действия предусматривает выяснение причин и корректирующее воздействие для устранения отклонения нормируемого показателя, которые должны быть реализованы настолько оперативно, насколько это практически возможно, но не более чем за 7 сут после фиксации нарушения.

Если отклонения нормируемого показателя за пределы первого уровня не удастся устранить в течение 7 сут после фиксации нарушения при работе реактора на мощности, необходимо перейти к действиям второго уровня.

Второй уровень действия — предельное значение нормируемого показателя, при отклонении от которого существенное повреждение оболочек тепловыделяющих сборок, оборудования и трубопроводов контура многократной принудительной циркуляции (КМПЦ) (оборудования и трубопроводов контура охлаждения СУЗ) может происходить в течение короткого периода времени, поэтому необходимо незамедлительное устранение нарушения.

Второй уровень действия предусматривает:

- снижение тепловой мощности реактора до 50 % в соответствии с технологическим регламентом эксплуатации АЭС;
- при работе энергоблока на сниженном уровне мощности реактора выяснение причин и корректирующие воздействия для устранения отклонения нормируемого показателя от эксплуатационного предела, которые должны быть реализованы настолько оперативно, насколько это практически возможно, но не более чем за 3 сут после фиксации нарушения.

Допустимое время работы на сниженном уровне мощности составляет 3 сут после фиксации нарушения. При невозможности достижения за указанное время значений нормируемых показателей качества воды КМПЦ, соответствующих эксплуатационным пределам, необходимо перейти к действиям третьего уровня.

Третий уровень действия — предельное значение нормируемого показателя качества теплоносителя, при отклонении от которого не допускается эксплуатация энергоблока.

Третий уровень действия предусматривает:

останов энергоблока с последующим расхолаживанием в соответствии с технологическим регламентом эксплуатации АЭС через 4 ч (после подтверждения результатов химического анализа).

После реализации второго или третьего уровня действия производят расследование в соответствии с требованиями «Положения о порядке расследования и учета нарушений в работе атомных станций» (ПНЛЭГ-12-005-97).

При внезапном ухудшении качества теплоносителя, выводящем показатели качества на второй или третий уровни действия, минуя предыдущие, действия на этих уровнях начинаются с момента обнаружения нарушения.

При отклонениях значений показателей качества водной среды от контрольных уровней необходимо набрать статистику отклонений, произвести анализ источников поступлений примесей и анализ работы оборудования, выявить источник ухудшения качества и приступить к его устранению.

При работе энергоблока в энергетическом режиме отклонения нормируемых показателей от контрольных уровней должны быть устранены в течение 1 мес. При невозможности приведения нормируемых показателей качества к контрольным уровням (по объективным причинам) для установления новых значений контрольных уровней должен быть подготовлен отчет с указанием выявленных причин отклонения и программой корректирующих мероприятий.

Необходимость совершенствования водно-химических режимов на АЭС с реакторами ВВЭР обусловлена следующими обстоятельствами:

- реализацией требований новых нормативных документов по безопасности АЭС, включая регламентирование уровней действия оперативного персонала при отклонениях нормируемых показателей качества теплоносителя, организацию диагностического химического контроля;
- реализацией требований новых нормативных документов по радиационной безопасности АЭС, обеспечению снижения дозовых лимитов облучения персонала и выбросов радиоактивных веществ в окружающую среду;
- мероприятиями по предотвращению коррозионного растрескивания и эрозионно-коррозионного износа, предусматривающими оптимизацию водородного показателя водных сред при рабочих параметрах – рН; также организацию дополнительного контроля таких опасных загрязнений теплоносителя, как сульфаты, нитраты, органические примеси;
- продлением сроков службы энергоблоков старого поколения.

Для дальнейшего совершенствования ВХР АЭС необходимо наличие высокоточных методов химического контроля. Отсутствие таковых мешает внедрению и оценке новых технологий.

12.2 Водно-химический режим первого контура АЭС

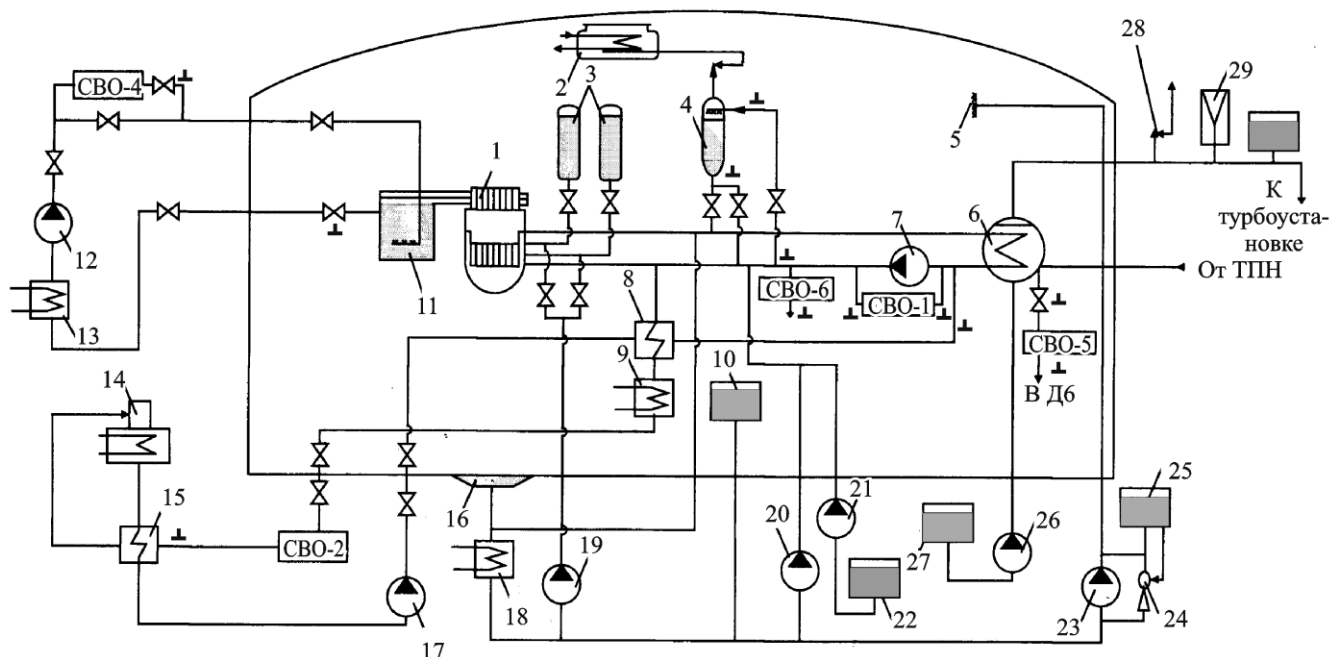
Основное оборудование первого контура энергоблока с реакторами ВВЭР-1000

Принципиальная технологическая схема первого (реакторного) контура энергоблока приведена на рисунок 12.1.

Теплота, выделяющаяся внутри матриц тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в результате контролируемой и управляемой ядерной реакции расщепления ядер урана-235 тепловыми нейтронами, отводится теплоносителем первого контура, циркулирующим под давлением, через активную зону корпуса реактора. Полученная тепловая энергия передается через герметичную поверхность теплообмена парогенераторов теплоносителю второго контура.

Топливная матрица, оболочка ТВЭЛА, герметичный парогенератор со стороны первого контура составляют три последовательных барьера на пути распространения радиоактивных загрязнений. Четвертым барьером на пути распространения радиоактивности является герметичная защитная оболочка, внутри которой и располагается все радиоактивное оборудование первого контура.

Пар, выработанный в парогенераторах, поступает в турбину, где, срабатываясь на рабочих лопатках, обеспечивает вращательное движение вала турбины и жестко соединенного с ним ротора генератора.



Рисунке 12.1 - Принципиальная технологическая схема первого контура:

1 — реактор; 2 - барботажный бак; 3 - гидроемкость системы аварийного охлаждения и защиты (САОЗ); 4 — компенсатор объема; 5 - спринклер; 6 - парогенератор; 7 - главный циркуляционный насос (ГЦН); 8, 15 — регенеративный теплообменник продувки; 9 — доохладитель продувки; 10 — бак аварийного запаса раствора бора; 11 - бассейн выдержки; 12 — насос расхолаживания; 13 - теплообменник; 14- деаэратор подпитки; 16 — бак-приемник аварийного запаса раствора бора; 17 — насос подпитки; 18 — теплообменник аварийного расхолаживания; 19 — насос аварийного расхолаживания; 20 — насос аварийного впрыска бора; 21 — насос аварийного впрыска бора высокого давления; 22 — бак аварийного запаса бора; 23 — спринклерный насос; 24 — водоструйный насос; 25 — бак растворов для спринклерной системы; 26 — аварийный питательный насос; 27 — бак аварийной обессоленной воды; 28 — предохранительный клапан; 29 — быстродействующая редуцирующая установка (БРУ);

⊥ - точка отбора поб.

С первым контуром связаны системы:

- система аварийного газоудаления из первого контура;
- система организованных дренажных протечек;
- система дренажей и продувки парогенератора;
- система аварийного охлаждения активной зоны реактора;
- система подвода азота;
- контур питательной воды;
- система промежуточного контура;
- система продувки и подпитки первого контура;
- система чистого конденсата;
- система байпасной очистки теплоносителя;

— система отбора проб.

Реакторная установка оснащена серийным ядерным реактором ВВЭР-1000 корпусного типа с водой под давлением (рисунок 12.2).

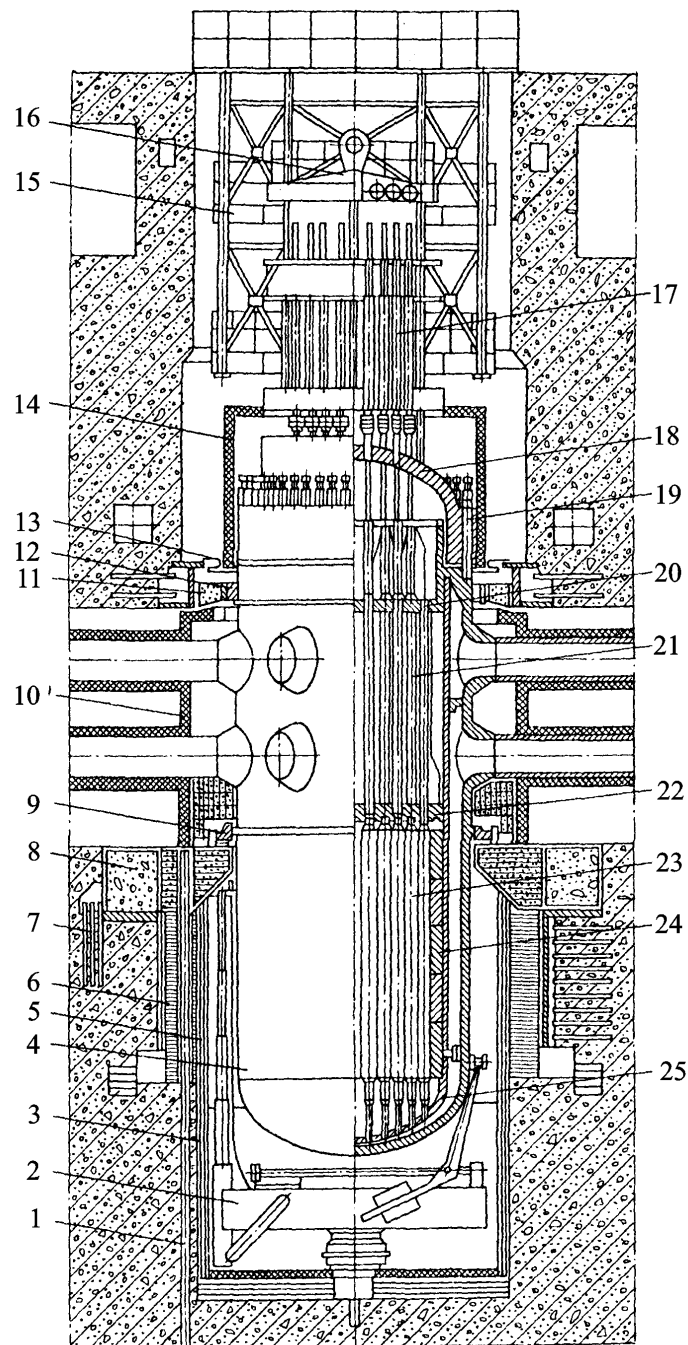


Рисунок 12.2 – Продольный разрез водо-водяного реактора 1000 МВт:

1-канал ионизационной камеры; 2-машина осмотра корпуса; 3-нижняя секция теплоизоляции; 4 – корпус реактора; 5 - верхняя секция теплоизоляции; 6-металлоконструкция радиационно-тепловой защиты; 7 - анкерные связи опорной фермы; 8-опорная ферма; 9 - опорное кольцо корпуса; 10-теплоизоляция зоны патрубков; 11-шпонка упорного кольца; 12-упорное кольцо; 13 - сильфон; 14 - теплоизоляция; 15-каркас; 16-траверса; 17-привод СУЗ; 18-крышка; 19 - шпилька; 20-верхняя плита; 21-защитная труба; 22-нижняя плита блока защитных труб; 23 – топливные сборки; 24-выгородка; 25 - шахта реактора с днищем.

Активная зона состоит из 61 регулируемой и 102 нерегулируемых бесчехловых тепловыделяющих сборок (ТВС), при трехгодичной кампании 54 периферийные ТВС устанавливаются со стержнями выгорающих поглотителей (СВП).

Тепловыделяющая сборка состоит из 312 тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ). В качестве топлива используется слабообогащенный диоксид урана. Масса горючего в активной зоне 795 000 кг.

Перегрузка топлива состоит в замене части ТВС, поглощающие сборки системы управления и защиты и СВП с выгоревшим топливом и поглощающим материалом на свежие, а также в перестановке части оставшихся ТВС.

Управление цепной реакцией осуществляется с помощью поглощающих стержней, предназначенных также для системы защиты реактора. Основная часть поглощающих сборок системы управления и защиты (ПС СУЗ) – поглощающие элементы. В качестве поглощающего материала используется карбид бора ВС.

Пучок поглотителей устанавливается в ТВС активной зоны реактора неподвижно. Принцип действия его основан на постоянном падении поглощающей способности вследствие выгорания поглощающего материала (диборида хрома CrB).

Поглощающие сборки системы управления и защиты скомпонованы в 10 групп в зависимости от их положения. Десятая группа является группой, с помощью которой идет автоматическое управление цепной реакцией деления. Скорость перемещения ПС СУЗ в номинальном режиме 0,02 м/с. Время опускания ПС СУЗ из крайнего верхнего положения в крайнее нижнее положение 4 с. Водно-химический режим активной зоны реактора аммиачно-борно-калиевый.

Основные системы безопасности реакторной установки:

- система аварийной защиты;
- система аварийного охлаждения активной зоны реактора (не допускает расплавления активной зоны и распространения радиоактивности за пределы герметичных защитных помещений АЭС);
- система аварийной подачи питательной воды в парогенераторе;
- система защиты первого контура от превышения давления;
- система защиты второго контура от превышения давления;
- система аварийного газоудаления из первого контура;
- герметичная оболочка реакторного отделения;
- спринклерная система (разбрызгивающая установка — для конденсации пара, образующегося в результате снижения давления при разрыве трубопровода контура, и тем самым предотвращения повышения давления внутри герметичных защитных помещений сверх расчетного для них);
- система аварийного электроснабжения потребителей первой и второй категории соответственно;
- система технического водоснабжения ответственных потребителей.

Парогенератор ПГВ-1000М

Парогенератор (ПГ) предназначен для выработки сухого насыщенного пара. Схема ПГ горизонтального однокорпусного с погружной поверхностью теплообмена из горизонтально расположенных труб, со встроенными паросепарационными устройствами, системой раздачи питательной воды, паровым коллектором, погружным дырчатым листом представлены на рисунок 12.3, основные технические характеристики такого ПГ приведены ниже.

Основные технические характеристики парогенератора в номинальном режиме

Тепловая мощность, МВт	750
паропроизводительность, т/ч:	
номинальная	1470
предельно-допустимая	1573
давление генерируемого пара, кгс/см ² (МПа)	63±1 (6,27±0,098)
Температура генерируемого пара, °С	280
Температура питательной воды, °С	220±5
Температура теплоносителя, °С:	
на входе	320±2
на выходе	290±1
расход теплоносителя через ПГ, м ³ /с (м ³ /ч):	
при работе на четырех петлях	5,89 (21 200)
при работе части петель, не более	7,22 (26 000)
давление теплоносителя в первом контуре на входе в ПГ (абсолютное), кгс/см ² (МПа)	160±1,5 (15,69±0,147)
влажность пара на выходе из ПГ, %	0,03
количество предохранительных клапанов на ПГ, шт	2
расход пара через предохранительные клапаны ПГ, т/ч	Не менее 800
время закрытия отсечных клапанов ПГ, с	Не более 5-10
внутренний диаметр ПГ, мм	3800
длина корпуса ПГ, мм	13 840
площадь общей поверхности теплообмена ПГ, м ²	6115

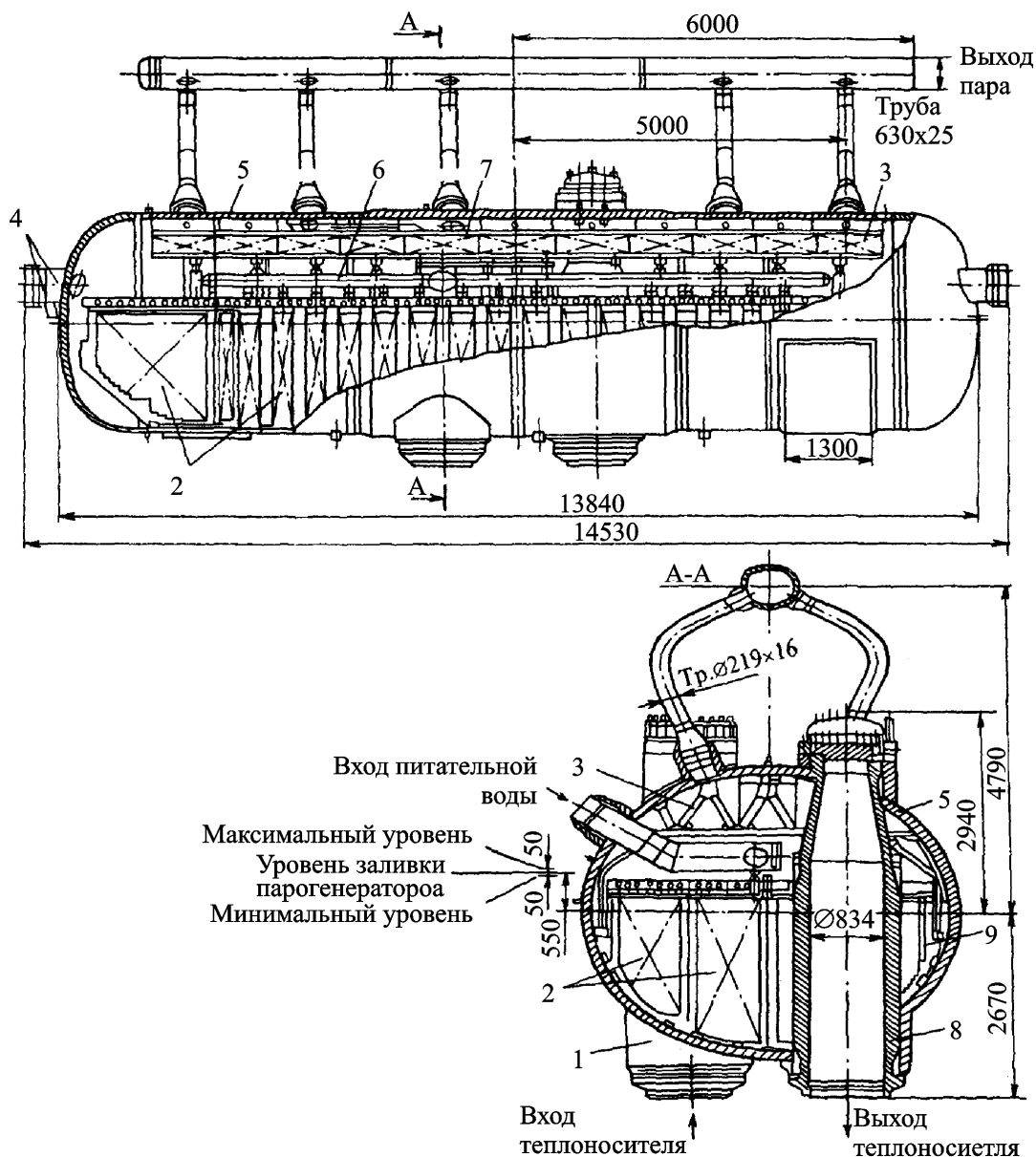


Рисунок 12.3 – Парогенератор ПГМ-1000М

1 - входной коллектор теплоносителя; 2 - поверхность теплообмена; 3 - сепаратор второй ступени сепарации; 4 - штуцер уровнемера; 5 - корпус; 6 - раздающий коллектор питательной воды; 7 - сепаратор первой ступени сепарации; 8 - выходной коллектор теплоносителя; 9 - обечайка опускного участка.

Парогенераторы ПГВ-1000 предназначены для выработки насыщенного пара давлением 6,4 МПа, влажностью 0,2 % при температуре питательной воды 220 °С в составе энергоблока с ВВЭР и являются составной частью циркуляционных петель реакторной установки.

Объем полностью заполненного парогенератора по первому контуру составляет 21 м³, по второму контуру – 127 м³:

Парогенераторы по второму контуру связаны с системами:

- питательной и аварийной питательной воды;
- паропроводов высокого давления;
- продувки парогенератора.

Парогенераторы по первому контуру связаны с системами:

- главным циркуляционным контуром;
- газовых сдувок.

При нормальном режиме эксплуатации горячий теплоноситель первого контура поступает в парогенератор из реактора по трубопроводу в «горячий» коллектор, откуда распространяется по змеевикам поверхности теплообмена. Проходя внутри змеевиков, теплоноситель первого контура поступает в «холодный» коллектор, оттуда в «холодную нитку» главного циркуляционного трубопровода на всас главного циркуляционного насоса.

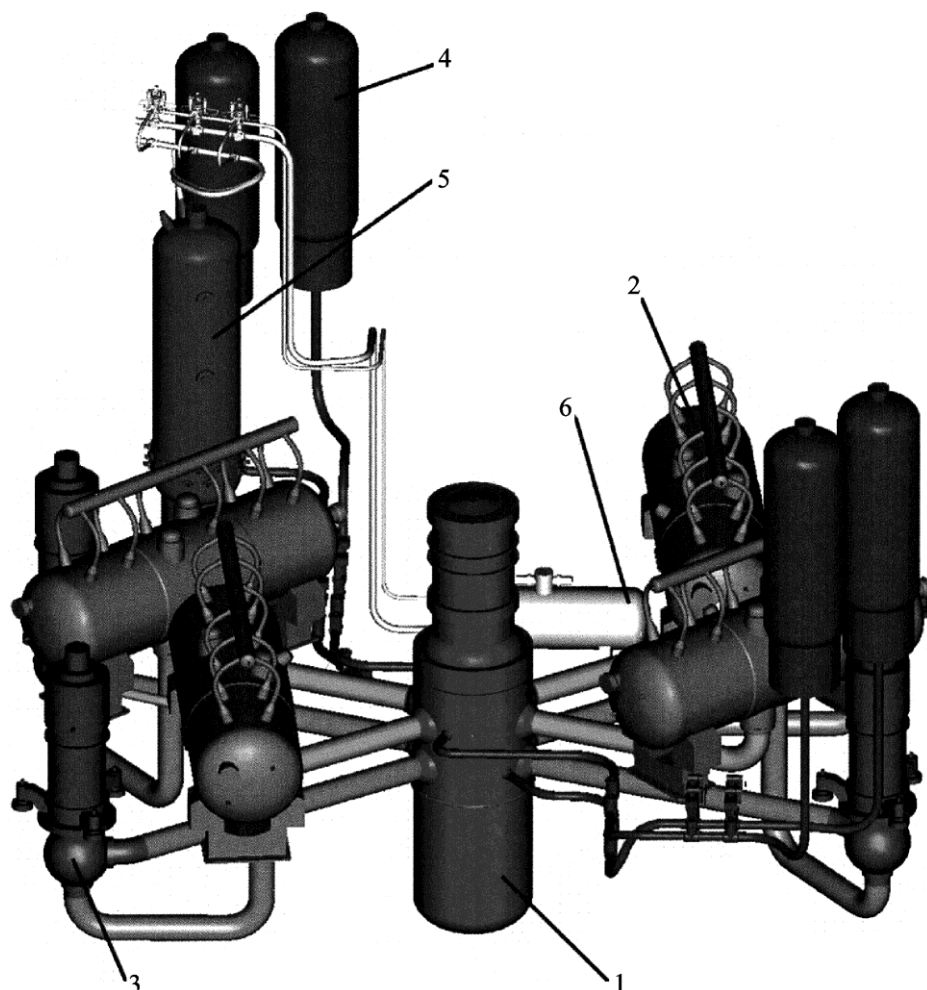


Рисунок 12.4 – Принципиальная компоновка реакторной установки:

1-реактор; 2-парогенератор; 3-главный циркуляционный насос; 4- гидроемкость системы аварийного охлаждения и защиты (САОЗ); 5-компенсатор давления; 6-барботер.

Питательная вода по трубопроводу поступает в парогенератор. Циркуляция питательной воды в парогенераторе – естественная. Пар, выходя с зеркала испарения, осушается в паровом объеме за счет гравитационных сил и поступает в жалюзийный сепаратор, где дополнительно осушается до необходимой степени. Осушенный пар выходит из парогенартора через 10 паровых патрубков в коллектор пара, откуда по паропроводам подается на турбину. Часть котловой воды парогенератора поступает в систему продувки парогенератора. Периодическая продувка ведется из торцов паро-

генартора через патрубки, непрерывная продувка — из «карманов» коллекторов парогенератора и дренажного патрубка парогенератора, расположенного в центре днища парогенератора.

При рассмотрении характера циркуляции воды в поперечном сечении парогенератора вблизи горячего коллектора теплоносителя было установлено, что имеет место замкнутый контур циркуляции в нижней части больших пакетов, специфический контур у малого «горячего» пакета с выбросом части пароводяной смеси на погружной дырчатый лист (ПДЛ) (через канал между закраиной и корпусом парогенератора), а также происходит переток пароводяной смеси под ПДЛ в направлении с «горячей» стороны на «холодную». Кроме того, значительная часть смеси питательной и циркулирующей воды выходит на ПДЛ через его отверстия вместе с паром.

Выброс воды из «горячего» канала ПДЛ наиболее интенсивен в средней части парогенератора, поэтому слив воды с ПДЛ происходит частично в «холодный» канал и значительная ее доля сливается в опускные каналы возле днищ, имеющие площадь большую, по сравнению с боковыми каналами. Этот поток воды составляет продольный контур циркуляции: она движется над ПДЛ от оси «горячего» коллектора к торцам и возвращается под ПДЛ от торцов к середине парогенератора. В результате имеются три контура движения циркулирующей воды: примерно 3500 т/ч движется под ПДЛ в нижней части каналов между пакетами, к ним добавляется около 1800 т/ч воды, вышедшей на ПДЛ через его отверстия, сливающейся преимущественно в холодный сливной канал ПДЛ между закраиной и корпусом парогенератора (участвующей в поперечной циркуляции с горячей стороны на холодную), и, кроме того, около 1000 т/ч из общего количества воды, вышедшей на ПДЛ, замыкают продольный контур циркуляции между торцами и серединой парогенератора.

В схемах действующих парогенераторов непрерывная продувка осуществляется по всем линиям продувки одновременно в коллектор непрерывной продувки. Из коллектора непрерывной продувки пароводяная смесь поступает в расширители продувки. Периодическая продувка каждые два часа производится поочередно с каждого парогенератора отдельно путем подключения дополнительных трубопроводов. Расход периодической продувки корректируется арматурой, установленной на этих коллекторах. В расширителях продувки происходит разделение поступающей в них пароводяной смеси на паровую и водяную фазы. Пар, образующийся в расширителях продувки, частично осушается в паровом объеме расширителей, доосушается в жалюзийном сепараторе и далее по паропроводу направляется из расширителя продувки в деаэраторы турбоустановок. Вода из расширителей подается в регенеративный теплообменник (РТО) продувки, где за счет подогрева очищенной продувочной воды охлаждается до температуры 50 °С. После РТО продувочная вода доохлаждается в доохладителе продувки технической воды до температуры 40 °С и направляется на установку СВО-5. Нагретая в РТО продувочная вода направляется в дренажные баки турбинного цеха или деаэраторы турбоустановки. Параметры работы системы представлены в таблице. 12.1.

Таблица 12.1. Параметры работы системы продувки в нормальных условиях эксплуатации

Параметр	Фактическое значение	Проектное значение
Периодическая продувка, т/ч	20,5	30,0
Постоянная продувка, т/ч:		
ПГ-1	7,0	7,5
ПГ-2	7,0	7,5
ПГ-3	7,0	7,5
ПГ-4	7,0	7,5
Суммарная продувка, т/ч	48,5	60,0
Расход выпара с расширителей продувки, т/ч	13,7	—
Степень сепарации в расширителях продувки, %	29,7	25—30
Температура воды в расширителе продувки, °С	176	176
Уровень воды в расширителе продувки, мм	750	800
Температурный напор РТО, °С	12	10

Питательная вода по трубопроводу $D_y = 400$ подается в парогенератор, где через систему подвода поступает на горячую часть теплообменного пучка, чем достигается частичное выравнивание паровой нагрузки по сечению парогенератора. Часть линий подачи питательной воды, идущей в сторону торца парогенератора, который ближе к «холодному» коллектору, заглушена. В районе «холодного» коллектора и в горячем торце парогенератора на ПДЛ подается около 20 % питательной воды через специально смонтированные дополнительные раздаточные коллекторы. Над и под ПДЛ установлена перегородка (в холодном торце парогенератора), которая перекрывает сечение парогенератора над ПДЛ на 200 мм и под ПДЛ на 230 мм. На закраине ПДЛ в холодном торце установлен металлический короб с открытой верхней частью, из которого отходят две трубки через корпус парогенератора в линию продувки. Таким образом организован «солевой» отсек парогенератора, где происходит концентрация солей и из которого для их вывода организована непрерывная продувка. Существует возможность вести при необходимости по этой же линии и периодическую продувку.

Часть котловой воды (продувочная вода) по трубопроводам продувки поступает через дроссельно-регулирующие устройства в коллекторы периодической и непрерывной продувки, а затем в расширитель продувки.

Водно-химический режим первого контура

Для первого контура (рисунок 12.1) при работе энергоблока АЭС с реакторами ВВЭР-1000 на энергетических уровнях мощности предусмотрено ведение слабощелочного восстановительного аммиачно-калиевого водно-химического режима (ВХР) с борной кислотой.

Основной задачей организации ВХР первого контура является обеспечение длительной эксплуатации оборудования реакторной установки и топлива без коррозионных повреждений и снижения экономичности, вызванных:

- образованием отложений на поверхностях тепловыделяющих элементов (ТВЭлов);
- накоплением радиоактивных отложений, определяющих радиационную обстановку при выводе в ремонт и перегрузках топлива (накопления на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов первого контура);
- коррозионным износом оборудования первого контура и его вспомогательных систем.

Исходя из указанной выше задачи, ВХР первого контура должен обеспечивать:

- мягкое регулирование реактивности активной зоны парогенератора в течении циклов его работы;
- подавление образования окислительных продуктов радиолиза теплоносителя при работе энергоблока на установленной мощности;
- проектную коррозионную стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблока;
- минимальное количество отложений на поверхностях ТВЭлов активной зоны и теплообменной поверхности парогенератора;
- минимизацию накопления активированных продуктов коррозии.

Мягкое регулирование реактивности активной зоны реактора осуществляется за счет изменений в теплоносителе концентрации борной кислоты, в зависимости от запаса реактивности активной зоны реактора.

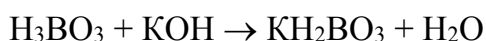
Оптимальное ведение ВХР первого контура и функционирование средств его поддержания являются одним из условий минимизации накопления активированных продуктов коррозии, а также радиоактивных отходов и сброса этих отходов в окружающую среду.

При ведении ВХР первого контура АЭС с ВВЭР следует учитывать накопление в теплоносителе изотопа лития, который образуется в реакторе по следующей реакции:

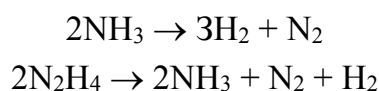


где α — α -частицы; E_γ — энергия γ -излучения.

Присутствие в теплоносителе борной кислоты приводит к снижению водородного показателя pH теплоносителя, поэтому для нейтрализации кислотных свойств раствора в теплоноситель вводится гидроксид калия:

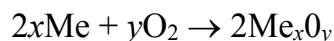


Подавление образования окислительных продуктов радиолиза обеспечивается поддержанием в теплоносителе концентрации водорода в пределах допустимого диапазона посредством непрерывного или периодического дозирования аммиака или гидразингидрата, которые радиолитически разлагаются с образованием водорода и азота:



Накопление продуктов коррозии в первом контуре определяется скоростью коррозионных процессов. Основным конструкционным материалом оборудования и трубопроводов первого контура, находящегося в контакте с теплоносителем, является аустенитная хромоникелевая стабилизированная титаном сталь марки 08X18H10T. Корпус реактора ВВЭР-1000 изготовлен из углеродистой стали марки 15Г10НМФА, на внутренней поверхности которой выполнена антикоррозионная наплавка из аустенитной стали (марок Св-07Х25Н13 и Св-04Х20Н10Г2Б соответственно для I и II слоя).

С участием кислорода могут протекать окислительные реакции с металлом типа



или реакции с продуктами коррозии типа



Продукты коррозии при циркуляции теплоносителя по первому контуру активируются в реакторе и образуют радиоактивные отложения на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов, а также на поверхностях тепловыделяющей сборки (ТВС), включая оболочки тепловыделяющих элементов.

Накопление в отложениях на оборудовании и трубопроводах первого контура радиоактивных долгоживущих изотопов коррозионного происхождения, главным образом радионуклидов — ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{58}Co , приводит к ухудшению радиационной обстановки, усложнению проведения ремонтных работ, а также вызывает необходимость проведения дезактивации оборудования.

Для обеспечения минимальной скорости коррозии аустенитной стали и циркониевого сплава ТВС необходимо ограничение в теплоносителе содержания коррозионно-агрессивных примесей, включая растворенный кислород, хлорид-ион, фторид-ион.

Снижение интенсивности процессов роста отложений на теплопередающих поверхностях и накопления активированных продуктов коррозии на поверхности обслуживаемого оборудования при работе на установленной мощности обеспечивается поддержанием суммарной молярной концентрации ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия) в соответствии с оптимизированной зависимостью их от текущей концентрации борной кислоты.

В соответствии с требованиями руководящего документа РБГ-12-43—97 контролируемые показатели качества теплоносителя подразделяются на нормируемые и диагностические.

К **нормируемым показателям** относятся показатели качества теплоносителя, поддержание которых в диапазонах допустимых значений обеспечивает целостность топливных кассет активной зоны реактора, проектный ресурс оборудования первого контура и удовлетворительную радиационную обстановку при ремонте оборудования. Для нормируемых показателей качества теплоносителя устанавливаются уровни отклонений, отличающихся по значению и продолжительности. Для каждого уровня отклонений установлены как максимальные отклонения показателей качества теплоносителя, так и максимально допустимое время работы энергоблока на мощности при этих отклонениях.

К **диагностическим показателям** относятся показатели качества теплоносителя, обеспечивающие получение дополнительной информации о причинах изменения нормируемых показателей или ухудшения ВХР. Для диагностических показателей установлены контрольные уровни. Отклонения диагностических показателей от контрольных уровней указывают на нарушения ВХР, которые при длительном воздействии могут привести к отклонениям нормируемых показателей.

Нарушением ВХР являются отклонения нормируемых показателей качества теплоносителя от диапазонов допустимых значений, не устраненные в течение установленного для каждого уровня времени, а также отклонения диагностических показателей, которые не устранены в течение 7 сут, начиная с момента их обнаружения.

Ведение водно-химического режима первого контура при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности

Функциональное назначение ВХР в период эксплуатации реакторной установки на мощности:

- подавление образования окислительных продуктов радиолитического распада в теплоносителе;
- предотвращение инициирования и развития коррозионных процессов;
- минимизация роста отложений на поверхностях ТВС;
- минимизация накопления активированных продуктов коррозии.

Задачи ведения ВХР в период эксплуатации реакторной установки на мощности:

- выполнение химического контроля качества теплоносителя первого контура и его вспомогательных систем;
- обеспечение требуемого качества теплоносителя и подпиточной воды первого контура;
- выявление и устранение отклонений от требований норм качества теплоносителя и подпиточной воды первого контура.

Состояние технологических систем:

- реакторная установка работает на заданном энергетическом уровне мощности;
- установка СВО-1 находится в работе;
- установка СВО-2 находится в работе;
- система реагентов обеспечивает подачу рабочих растворов химических реагентов во всасывающий или напорный коллектор подпиточных насосов;
- деаэратор борного регулирования заполнен «чистым» конденсатом;
- деаэратор подпитки работает в режиме термической деаэрации подпиточной воды.

Нормы качества теплоносителя первого контура, включая диапазоны допустимых значений и уровни отклонений, при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности представлены в таблице 12.2.

Таблица 12.2 – Нормы качества теплоносителя при работе энергоблока ВВЭР-1000 на энергетических уровнях мощности.

Нормируемый показатель качества теплоносителя	Диапазон допустимых значений	Отклонения от допустимых значений для различных мощностей		
		Первый уровень	Второй уровень	Третий уровень
Массовая концентрация хлорид-ионов, мг/дм ³	Не более 0,1	—	От 0,1 до 0,2	Более 0,2
Массовая концентрация растворенного кислорода, мг/дм ³	Не более 0,005	От 0,005 до 0,02	—	Более 0,02
Массовая концентрация растворенного водорода, мг/дм ³	2,2—4,5	От 4,5 до 7,2 или от 1,3 до 2,2	От 7,2 до 9,0 или от 0,5 до 1,3	Более 9,0 или менее 0,5
Суммарная молярная концентрация щелочных металлов $[K^+] + [Li^+] + [Na^+]$	Зона А на рис. 12.5	Зоны Б и В на рисунке 12.5	Зоны Г и Д на рисунке 12.5	Зона Е на рисунке 12.5
Диагностические показатели качества теплоносителя			Контрольные уровни	
Водородный показатель pH			5,8-10,3	
Массовая концентрация аммиака, мг/дм ³ , не менее			3,0	
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более			0,05	
Массовая концентрация меди, мг/дм ³ , не более			0,02	
Массовая концентрация нитратона, мг/дм ³ , не более			0,2	
Массовая концентрация фторидона, мг/дм ³ , не более			0,1	
Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³ , не более			0,5	

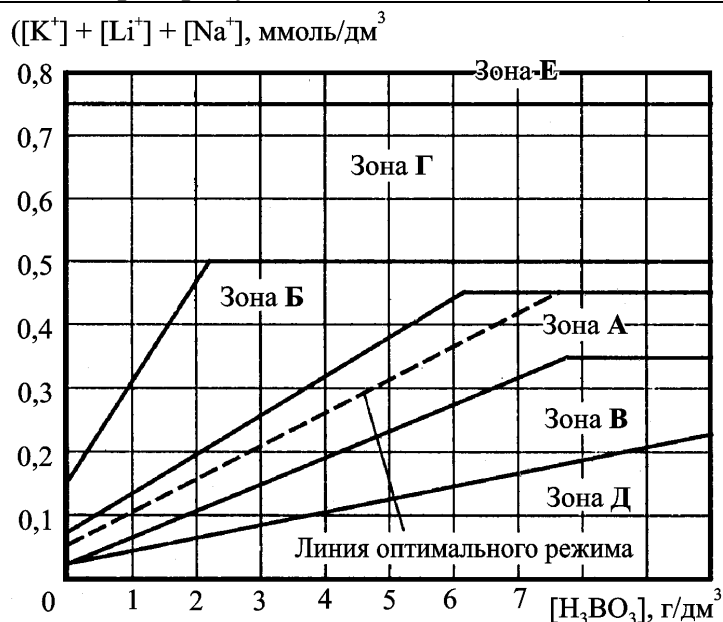


Рисунок 12.5 – зависимость суммарной молярной концентрации катионов щелочных металлов $[K^+] + [Li^+] + [Na^+]$ в теплоносителе первого контура от текущей концентрации борной кислоты в периоды работы реактора ВВЭР-1000 на мощности: зона А соответствует диапазону допустимых значений; зоны Б и В соответствует первому уровню отклонений; зоны Г и Д соответствуют второму уровню отклонений; зона Е соответствует третьему уровню отклонений.

Нормы и требования к качеству подпиточной воды первого контура

Требования к качеству подпиточной воды первого контура и воды, направляемой на уплотнение главных циркуляционных насосов, представлены ниже.

Диагностические показатели качества подпиточной воды; и воды, подаваемой в систему уплотнения вала главных циркуляционных насосов первого контура

Водородный показатель pH	5,9- 10,3
Массовая концентрация аммиака, мг/дм ³ , не менее	3
Массовая концентрация хлорид-иона, мг/дм ³ , не более	0,1
Массовая концентрация растворенного кислорода, мг/дм ³ , не более	0,02
Массовая концентрация ионов натрия, мг/дм ³ , не более	1,0
Массовая концентрация кремниевой кислоты, мг/дм ³ , не более	0,5
Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более	0,05
Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³ , не более	0,1

При вводе в первый контур «чистого» конденсата или растворов борной кислоты, гидроксида калия и аммиака производится дозирование раствора гидразингидрата в количестве, обеспечивающем не менее, чем двукратный его избыток по отношению к концентрации кислорода в этих растворах или в «чистом» конденсате.

В период дозирования в первый контур раствора борной кислоты допускается снижение водородного показателя pH подпиточной воды первого контура до 3,8.

В период дозирования в первый контур раствора аммиака и гидроксида калия верхний предел водородного показателя pH не устанавливается.

При вводе в первый контур «чистого» конденсата или раствора борной кислоты, гидроксида калия и аммиака концентрация кислорода не регламентируется при условии одновременного дозирования гидразингидрата до создания двух- и трехкратного стехиометрического избытка по отношению к концентрации растворенного кислорода.

Организация химического контроля технологической среды первого контура

Точки отбора проб первого контура АЭС с ВВЭР-1000 представлены в таблице 12.3. В таблице 12.4 приведен рекомендуемый для системы контроля и управления (СКУ) ВХР объем химического контроля первого контура и вспомогательных систем при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности в состоянии «реактор на минимально контролируемом уровне мощности» и в «горячем» состоянии. На рисунке 12.1 приведены точки отбора проб и объем автоматизированного химического контроля (АХК) реакторного отделения.

Таблица 12.3 – Перечень точек отбора проб первого контура АЭС с ВВЭР-1000

Анализируемая среда	Количество точек отбора проб	Место отбора проб
Теплоноситель первого контура	2	Корпус реактора
	4	Перед фильтрами СВО-1
	4	После фильтров СВО-1
Подпиточная вода первого контура	1	С напора подпиточных насосов
Уплотняющая вода ГЦН	1	Слив с уплотнения
Вода после фильтров установки СВО-2	4	После катионитных фильтров
	2	После анионитных фильтров
Паровая фаза компенсатора давления	1	Верх компенсатора давления
Водная фаза компенсатора давления	1	Низ компенсатора давления
Газоудаление теплоносителя	1	Верх барботера
Вода бака аварийного запаса борной кислоты	3	В каждом отсеке бака
Аварийный запас концентрированного раствора борной кислоты	3	Баки
Вода гидроемкостей САО-3	4	Гидроемкости САО-3
Вода бассейнов выдержки	3	Напор насоса каждого бассейна
Концентрированный раствор H_3BO_3	2	Баки борной кислоты и напор насоса
Борсодержащая вода	2	Напор насосов борсодержащих вод
Рабочие растворы реагентов, подаваемых в первый контур	3	Баки

Таблица 12.4. Рекомендуемый объем химического контроля SKU ВХР при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности в состоянии «реактор на минимально контролируемом уровне мощности» и в «горячем» состоянии

Технологическая среда	Показатель качества	Диапазон измерения, мг/дм ³ (кроме некоторых сред - см. ниже)	Вид и периодичность контроля
Теплоноситель первого контура	H ₃ BO ₃	0—20 000	АХК
	H ₂	0—10	АХК
	Cl ⁻	0—5	ЛХК, 1 раз в сутки
	O ₂	0—0,1	ЛХК, 3 раза в неделю; 1 раз за смену при H ₂ менее 2,2
	K ⁺	0—100	ЛХК, 1 раз в сутки
	Li ⁺	0—5	ЛХК, 1 раз в сутки
	Na ⁺	0—10	ЛХК, 1 раз в сутки
	NH ₃	0—100	ЛХК, 1 раз в сутки
	NO ₃	0—10	ЛХК, после включения СВО-2
	Fe	0—5	ЛХК, 1 раз в неделю
	Cu	0—1	ЛХК, 1 раз в неделю
Подпиточная вода первого контура	pH ₂₅	1—14	ЛХК, 1 раз в сутки
	O ₂	0—100	АХК
	NH ₃	0—100	ЛХК, 1 раз в сутки
	Cl ⁻	0—5	ЛХК, 1 раз в сутки
	Na ⁺	0—10	ЛХК, 1 раз в сутки
	Fe	0—5	ЛХК, 1 раз в неделю
Водная среда из нижней части компенсатора давления	H ₃ BO ₃	0—20 000	При водообменах
Паровая среда из верхней части компенсатора давления	H ₂	0—75 % (по объему)	При отклонениях H ₂ , в теплоносителе
	O ₂	0—3% (по объему)	При отклонениях O ₂ , в теплоносителе
Вода бассейна выдержки топлива	pH ₂₅	-1—14	ЛХК, 1 раз в неделю и 1 раз в сутки при перегрузке
	H ₃ BO ₂	0—20000	АХК или 1 раз в неделю, 1 раз в смену при перегрузке
	Cl ⁻	0—5	ЛХК, 1 раз в неделю и 1 раз в сутки при перегрузке
	F ⁻	0—5	ЛХК, 1 раз в сутки при перегрузке
	П	0—100%	ЛХК, 1 раз в неделю и 1 раз в сутки при перегрузке

Примечание. АХК — автоматический химический контроль; ЛХК — лабораторный химический контроль; П — прозрачность.

12.3 Водно-химический режим второго контура АЭС

Принципиальная тепловая схема второго контура представлена на рисунке 12.6. От парогенераторов пар направляется на турбину по четырем паропроводам высокого давления ($p = 6,4$ МПа, $t = 280$ °С, труба паропровода размером 630х25 мм). Турбоустановка состоит из конденсационной турбины типа К-1000-60/1500 и турбогенератора типа ТВВ-1000-4УЗ, а турбина — из трех цилиндров высокого, среднего и низкого давлений (ЦВД, ЦСД, ЦНД). После ЦВД организованы промежуточная сепарация и двухступенчатый перегрев пара в двух сепараторах-пароперегревателях (СПП), имеющих следующие технические показатели:

- расход пара на входе 1180 т/ч;
- расход греющего пара первой ступени на пароперегреватель ПП-1 37,7 т/ч;
- расход греющего пара второй ступени на пароперегреватель ПП-2 64,9 т/ч.

Основные характеристики турбины

Номинальная мощность, МВт	1030
Частота вращения ротора, об/мин	1500
Номинальное давление пара, МПа	5,9
Номинальная температура пара, °С	274,3
Расход пара при номинальном режиме, кг/с	1711,1
Число регенеративных отборов	7

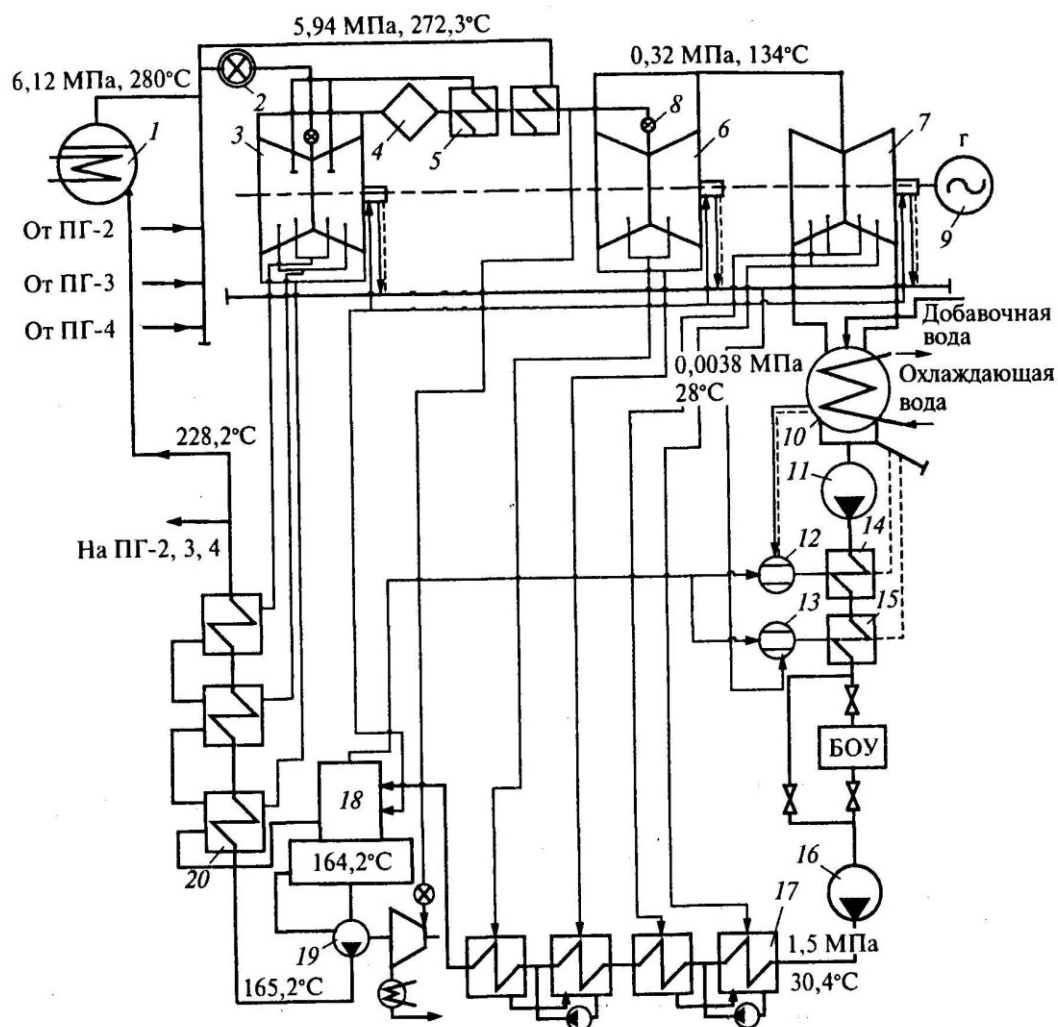


Рисунок 12.6 - Принципиальная тепловая схема второго контура

1 - парогенератор; 2 - блок стопорно-регулирующих клапанов; 3 - ЦВД; 4 - сепаратор; 5 - пароперегреватель; 6 - ЦСД; 7 - ЦНД; 8 - отсечная заслонка; 9 - турбогенератор; 10 — конденсатор; 11 — конденсатный насос первой ступени; 12 - основной эжектор; 13 — эжектор уплотнений; 14 — охладитель основного эжектора; 15 — охладитель эжектора уплотнений; 16 — конденсатный насос второй ступени; 17 — подогреватели низкого давления (ПНД); 18 — деаэратор; 19 — питательный насос; 20 — подогреватели высокого давления (ПВД)

Отработавший пар после ЦНД конденсируется в двух конденсаторах типа К-33160 ($p = 0,0038$ МПа, $t = 28$ °C). Конденсатор типа К-33160 — поверхностный трехпоточный двухходовой бокового использования:

Площадь поверхности теплообмена, м ²	33160
Расход пара в конденсатор, т/ч	1725
Число конденсаторов на одну турбину, шт	2
Расчетная температура охлаждающей воды, °C	15
Расчетный вакуум, кПа	3,9

Охлаждающая циркуляционная вода подается в верхние и нижние половины конденсаторов насосами ($t_{\text{охл.в}} = 15$ °C). В межтрубное пространство конденсатора по-

ступают пар после ЦНД и обессоленная добавочная вода. Образовавшийся конденсат после конденсатора проходит через охладители рабочего пара эжекторов (основного и уплотнений) и поступает на конденсатоочистку.

В связи с тем что применяется 100 %-ная конденсатоочистка, после конденсатора используются конденсатные насосы первого подъема (КН-I) и второго подъема КН-II. Производительность этих насосов одинаковая (2000 м³/ч). Насос первого подъема преодолевает сопротивление тракта до конденсатоочистки и ее фильтров, насос второго подъема — сопротивление остального тракта до деаэратора, т.е. напор его больше, чем первого подъема. При этом фильтры конденсатоочистки работают под малым давлением ($p = 0,15$ МПа).

На конденсатоочистку поступает 100%-ный расход турбинного конденсата, а не 100 %-ный расход пара на турбину, так как конденсаты греющих паров (за исключением ПНД-1) поступают непосредственно в конденсатно-питательный тракт.

Эжекторы размещены до конденсатоочистки, так как важна непосредственная близость основного эжектора к конденсатору, а небольшой прирост температуры конденсата перед ионообменными фильтрами практически не меняет температурного уровня их работы. Конденсат рабочих паров эжекторов сливается в конденсатор: непосредственно для основного эжектора и через дренажный бак с последующей закачкой в конденсатор для эжектора уплотнений. Насосами второго подъема (КН-II) конденсат подается в схему регенерации ($p_{\text{за КН-II}} = 1,5$ МПа, $t_{p_{\text{за КН-II}}} = 30,4$ °С), состоящую из четырех ПНД, деаэратора для удаления газов (в основном кислорода), растворенных в питательной воде, и трех ПВД (таблица 12.5).

Таблица 12.5. Характеристики теплообменного оборудования турбоустановки К-1000-60/1500

Наименование оборудования	Тип оборудования	Площадь поверхности теплообмена, м ²	Расход воды, м ³ /ч	Перепад давлений, МПа	Пробное давление гидроиспытаний, МПа	
					в корпусе	в трубках
ПНД-1	ПН-1200-25-6 IA	1500	1739	0,094	2,0	3,2
ПНД-2	ПН-1200-25-6 HA	1700	2043	0,117	2,0	3,2
ПНД-3	ПН-1200-25-16 ША	1500	2043	0,114	2,0	3,2
ПНД-4	ПН-1200-25-16 IVA	1700	2608	0,176	2,0	3,2
ПВД-5	ПВ-2500-92-18A	2300	3241	0,0203	8,0	16,0
ПВД-6	ПВ-2500-92-18A	2300	3241	0,0203	8,0	16,0
ПВД-7	ПВ-2500-92-98A	2300	3241	0,0203	8,0	16,0
Охладитель дренажа ПНД-2	ОД-600-25-4	600	2043	0,077	2,0	3,2
Охладитель дренажа ПНД-4	ОД-600-25-16	600	2608	0,053	2,0	3,2
Холодильники эжектора	Эу-16-2	280	1730	0,05	1,05	3,0
	Эп-3-55/150-2	153	900	0,05	1,05	3,0

Слив конденсата греющего пара (дренажа) в ПВД — каскадный: из ПВД-7 в ПВД-6 ($t_k = 204\text{ }^{\circ}\text{C}$), из ПВД-6 в деаэратор 18 (см. рисунок 12.7), из ПВД-5 в ПНД-4 ($t_k = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$); имеется переключение слива ПВД-6 на ПВД-5 ($t_k = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дренаж из ПНД-4 направляется на выносной охладитель дренажа ОД-4 ($t_{др} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$), оттуда на ПНД-3, далее дренажным насосом ДН-2 типа КСВ-620-135 конденсат подается в линию основного конденсата ($t_k = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дренаж из ПНД-2 направляется в ОД-2 ($t_{др} = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$), оттуда на ПНД-1, далее дренажным насосом ДН-1 типа КСВ-360-160 конденсат подается в линию основного конденсата.

Конденсат греющего пара с ПП-2 самотеком поступает в ПВД-7, а конденсат пароперегревателя с ПП-1 направляется в ПВД-6. Пар, отделенный от пароводяной смеси (сепарат), из сепаратора-пароперегревателя поступает в ПВД-5.

Основной конденсат каждой турбины проходит через два термических деаэратора типа ДСП-3200(2x1600)/1858, состоящих из бака типа БДП-185-2-А и двух деаэраторных колонок (рисунок 12.7).

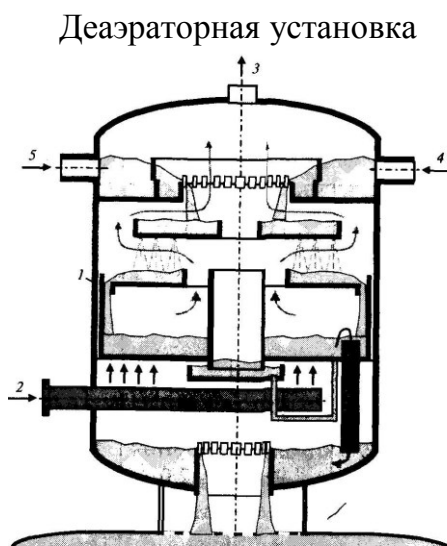


Рисунок 12.7 - Конструкция деаэраторной колонки типа БКЗ-ЦКТИ
1 — корпус; 2 — греющий пар; 3 — выпар; 4 — основной конденсат; 5 — вода.

Деаэраторная установка представляет собой смешивающий подогреватель и, являясь одним из основных компонентов системы питательной воды, предназначена:

- для создания подпора для бустерных насосов и устойчивой работы турбопитательных насосов;
- удаления из питательной воды коррозионно-активных газов;
- создания рабочего резерва питательной воды в деаэраторных баках для компенсации дисбаланса между расходом питательной воды в ПГ и основного конденсата с учетом добавочной воды;
- подогрева питательной воды;
- питания насыщенным паром эжекторов и уплотнений турбоустановки;
- сбора потоков: конденсата от выпарных аппаратов установок по очистке трапной воды, очищенной продувочной воды парогенератора, конденсата греющего

пара ПВД-6, конденсата греющего пара первой и второй ступеней сепараторов-пароперегревателей.

Технические характеристики деаэратора

Номинальная производительность, т/ч	3200
Рабочее давление, МПа	0,6
Рабочая температура, °С	164
Допустимая температура стенок, °С	172
Диаметр бака, мм	3442
Длина бака, мм	23 415
Внутренний полезный объем с двумя колонками, м ³	326
Полезная вместимость, м ³	185
Удельный расход выпара на 1 т деаэрированной воды, кг	Менее 2
Устойчивая деаэрация при нагрузках (при среднем подогреве воды 10-40 °С), т/ч	960-3400
Концентрация кислорода в деаэрированной воде, мкг/кг	Менее или равно 30
Номинальный подогрев воды при производительности деаэратора в диапазоне 15-30 %, °С	40-70

Деаэраторная установка состоит из двух деаэраторов, включенных параллельно. Деаэраторы связаны между собой паровой и водяной уравнительными линиями. Объем питательной воды в двух баках, равный 360 м³, выбран из расчета трехминутного питания парогенератора при номинальной нагрузке и обеспечивает также плановое расхолаживание реакторной установки.

Основной конденсат турбины подается на две деаэраторные колонки, догревается греющим паром до температуры насыщения (164 °С) и затем сливается в бак. В качестве греющей среды используется пар из коллектора резервирования турбопривода и деаэраторов (КРТД).

Деаэрированная вода прокачивается по трассе питательным трехступенчатым центробежным турбонасосом типа ПН-3750-75 с предвключенным (бустерным) одноступенчатым центробежным насосом ПД-3750-200. В связи с большим расходом питательной воды в качестве привода питательного насоса используется паровая турбина типа ОК-12А, которая снабжается паром ($t_{\text{пар}} = 259$ °С, $p_{\text{пар}} = 1,08$ МПа), отбираемым после СПП.

При нагрузке турбины ниже 75 % питание деаэратора происходит через быстродействующую редуцирующую установку деаэратора БРУ-Д.

Отработавший пар приводной турбины конденсируется в специальном конденсаторе, из которого двумя насосами типа КС-135-39 конденсат направляется в схему регенерации основного конденсата.

12.4 Водно-химический режим реактора второго контура

Принципиальная технологическая схема второго контура энергоблока АЭС приведена на рисунок 12.6.

Водно-химический режим второго контура должен обеспечивать:

- минимальное количество отложений на теплообменной поверхности парогенераторов, в проточной части турбины и в конденсатно-питательном тракте;
- предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений конструкционных материалов парогенераторов, оборудования и трубопроводов второго контура;
- минимально достижимый объем сбросных регенерационных вод.

Для второго контура предусматривается поддержание ВХР с коррекционной обработкой рабочей среды гидразингидратом и при необходимости дополнительной обработкой аммиаком.

В случае снижения рН продувочной воды ниже нейтрального значения необходима дополнительная обработка рабочей среды гидрооксидом лития.

Нарушениями ВХР являются отклонение качества питательной и продувочной воды парогенераторов от нормируемых значений, не устраненное в течение установленного уровня отклонений времени, и непринятие мер по переходу на соответствующие уровни действий. Сообщения о нарушениях ВХР фиксируются, и их расследование производится в порядке, установленном для расследования нарушений в работе АЭС.

Данные по значению и продолжительности нарушений ВХР должны фиксироваться и храниться в течение срока службы парогенераторов.

Основными источниками поступления загрязнений в рабочую среду являются:

- присосы охлаждающей воды через неплотности конденсаторов турбин и турбопитательных насосов, дефектные бойлеры и охладители дренажа бойлеров, подогреватели сырой воды, гидрозатворы сбросов в конденсатор и т.п.;
- присосы воздуха через неплотности вакуумной части конденсатного тракта;
- подпиточная вода после химводоочистки;
- конденсат дренажных баков;
- ионообменные материалы и продукты их деструкции, попадающие в тракт из фильтров конденсатоочистки;
- регенерационные растворы и отмывочные воды ионообменных установок при нарушении технологии регенерации;
- протечки турбинного масла через неплотности маслосистем;
- посторонние примеси реагентов, применяемых для коррекции ВХР;
- продукты коррозии конструкционных материалов оборудования второго контура;
- протечки из первого контура во второй;
- возврат конденсатов.

Показатели ВХР второго контура делятся на нормируемые и диагностические.

Нормируемыми являются показатели, соблюдение которых обеспечивает проектный ресурс безопасной и надежной эксплуатации парогенератора и оборудования второго контура без снижения экономичности.

Диагностическими являются показатели, которые дополнительно информируют персонал о правильности ведения ВХР и отклонения которых указывают на нарушения в работе технологических систем обеспечения ВХР.

Качество ВХР в пределах норм должно обеспечиваться системами обеспечения, методами поддержания и контроля.

К системам обеспечения ВХР относятся:

- химводоочистка;
- система конденсации и дегазации;
- блочная обессоливающая установка;
- установка коррекционной обработки рабочей среды второго контура;
- деаэраторы;
- система продувки парогенератора;
- установка очистки продувочной воды парогенератора (СВО-5).

К методам поддержания ВХР относятся:

- коррекционная обработка рабочей среды второго контура;
- обработка рабочей среды перед остановом блока для консервации оборудования на период останова;
- химические промывки парогенератора;
- обеспечение высокой плотности вакуумной части конденсаторов турбоустановок по охлаждающей воде и воздуху;
- предпусковые промывки обессоленной водой конденсатно-питательного тракта.

Водно-химический режим при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности менее 35 % номинальной ($N_{ном}$)

Нормы качества питательной и продувочной воды парогенератора и ограничения по эксплуатации при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей приведены в таблице 12.6 и 12.7, а так же на рисунке 12.8.

Таблица 12.6 – Нормы качества питательной воды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности не менее 35 % $N_{ном}$

Показатели	Питательная вода			
	Нормируемое значение	Уровень отклонения показателей от нормируемых значений		
		Первый уровень	Второй уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i>				
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 0,5	0,5—1,0	—	Более 1,0
Концентрация O_2 после деаэратора, мкг/кг	Менее или равно 10	10-30	30—100	Более 100
<i>Диагностические показатели</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>			
Значение pH при 25 °С	8,5—9,2			
Концентрация железа, мкг/кг	Менее или равно 20			
Концентрация меди за ПНД-4, мкг/кг	Менее или равно 5			
Концентрация гидразина, мкг/кг	Более 20			
Концентрация масел и тяжелых нефтепродуктов, мкг/кг	Менее или равно 100			

Таблица 12.7. Нормы качества продувочной воды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности менее 35 % $N_{ном}$

Показатели	Продувочная вода ПГ из солевого отсека		
	Нормируемое значение	Уровень отклонения показателей от нормируемых значений	
		Первый уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i>			
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 9	9—15	Более 15
Концентрация натрия, мкг/кг	Менее или равно 1000	1000— 1500	Более 1500
Концентрация хлорид-ионов, мкг/кг	Менее или равно 300	300—500	Более 500
Концентрация сульфат-ионов, мкг/кг	Менее или равно 600	600— 1000	Более 1000
<i>Диагностический показатель</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>		
Значение pH при 25 °С	8,0—9,0		

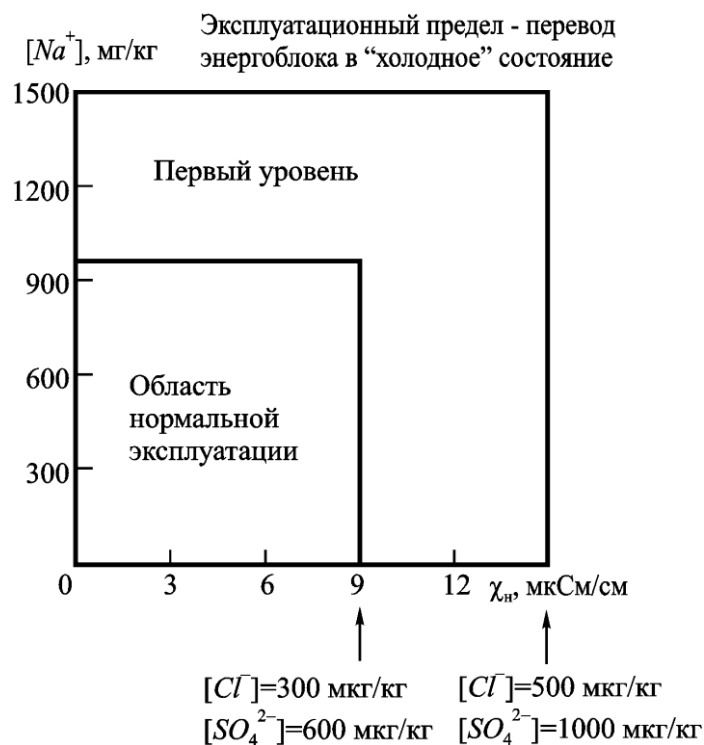


Рисунок 12.8 – Условия эксплуатации энергоблока при работе на энергетических уровнях мощности менее 35 % $N_{ном}$ при отклонениях показателей качества продувочной воды парогенераторов от нормируемых значений.

Допустимая продолжительность работы энергоблока при отклонении нормируемых показателей качества питательной и продувочной воды ПГ в пределах первого уровня не должна превышать 15 сут. с момента обнаружения отклонения.

При невозможности в течение 15 сут. выявить причины и устранить отклонения от нормируемых показателей необходимо планово перевести энергоблок в состояние «реактор на минимально контролируемом уровне мощности».

Последующий подъем мощности блока до 35 % $N_{ном}$ возможен после устранения причин отклонения и восстановления показателей до нормируемых значений (см. таблицу 12.6 и 12.7).

При превышении эксплуатационных пределов энергоблок должен быть планово переведен в «холодное» состояние.

Водно-химический режим при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности более 35 % номинальной ($N_{ном}$)

Нормируемые и диагностические показатели рабочей среды второго контура, ограничения по эксплуатации при отклонении одного или нескольких нормируемых показателей качества питательной и продувочной воды приведены в таблице 12.8, 12.9. Уровни действия при отклонении нормируемых показателей качества рабочей среды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности более 35 % $N_{ном}$:

первый уровень. Допустимая продолжительность работы энергоблока на энергетических уровнях мощности более 35 % $N_{ном}$ при отклонении одного или нескольких

нормируемых показателей качества питательной или продувочной воды ПГ не должна превышать 7 сут с момента обнаружения отклонения. При невозможности в течение 7 сут выявить причины и устранить отклонения нормируемых показателей необходимо снизить энергетический уровень мощности до значения не более 50 % $N_{\text{ном}}$;

второй уровень Допустимая продолжительность работы энергоблока на энергетических уровнях мощности при отклонении нормируемых показателей не должна превышать 24 ч с момента обнаружения отклонения. При невозможности в течение 24 ч выявить причины и устранить отклонения нормируемых показателей необходимо планово перевести энергоблок в состояние «реактор на минимально контролируемом уровне мощности».

Таблица 12.8 – Нормы качества питательной воды при работе энергоблока на энергетических уровнях мощности более 35 % $N_{\text{ном}}$

Показатели	Питательная вода			
	Нормируемое значение	Уровень отклонения от нормируемых значений		
		Первый уровень	Второй уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i>				
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее или равно 0,3	0,3—0,5	0,5 — 1,0	Более 1,0
Концентрация кислорода после деаэратора, мкг/кг	Менее или равно 10^{1*}	10—30	30—100	Более 100
<i>Диагностические показатели</i>	<i>Контрольные значения показателей</i>			
Значение pH при 25 °С	8,8—9,2			
Концентрация железа, мкг/кг	Менее или равно 15			
Концентрация меди за ПНД-4, мкг/кг	Менее или равно 3^{2*}			
Концентрация гидразина, мкг/кг	Более 20^{3*}			
Концентрация масел и тяжелых нефтепродуктов, мкг/кг	Менее или равно 100			

^{1*} Контроль кислорода — после деаэратора.

^{2*} Контроль меди — за последним по ходу конденсата ПНД.

^{3*} Дозирование гидразина перед группой ПНД.

Таблица 12.9 – Ограничения при эксплуатации в случае отклонения одного из нормируемых показателей качества продувочной воды

Наименование показателей	Продувочная вода парогенератора из солевого отсека				
	Нормируемое значение	Область допустимых показателей качества	Уровень отклонения от нормируемых значений		
			Первый уровень	Второй уровень	Эксплуатационный предел
<i>Нормируемые показатели</i> Удельная электрическая проводимость Н-	Менее или равно 5	Область в соответствии с рисунком 12.9	5–9	9–15	15
Концентрация натрия, мкг/кг	Менее или равно 300	–	300–1000	1000–1500	1500
Концентрация хлорид-ионов, мкг/кг	Менее или равно 100	–	100–300	300–500	500
Концентрация сульфат-ионов,	Менее или равно 200	–	200–600	600–1000	1000
<i>Диагностический показатель</i>	Контрольные значения показателя				
Значение рН при 25	8,5—9,2				

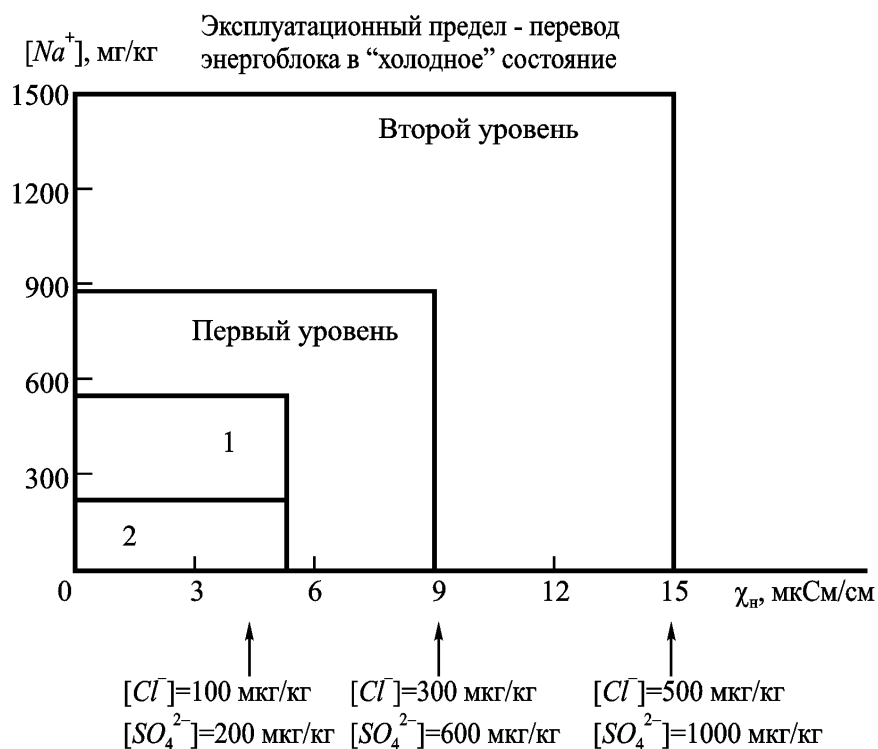


Рисунок 12.9 – Условия эксплуатации энергоблока при работе на энергетических уровнях мощности более 35 % $N_{ном}$ при отклонениях показателей качества продувочной воды парогенераторов от нормируемых значений

В таблицах 12.10, 12.11 приведены нормы качества питательной и продувочной воды парогенератора а таблице 12.12 нормы качества рабочей среды конденсат турбин и насыщенного пара парогенератора

Таблица 12.10 – Нормы качества питательной воды парогенератора

Показатель	Нормируемые значения	Уровень отклонения		
		Первый	Второй	Эксплуатационный предел
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее 0,3	0,3–0,5	0,5–1,0	Более 1,0
Концентрация кислорода, мкг/дм ³	Менее 10	10–30	30–100	Более 1,0
рН при 25 °С	9,0 ± 0,2			
Концентрация железа, мкг/дм ³ , не более	15			
Концентрация меди, мкг/дм ³ , не более	3			
Концентрация гидразина, мкг/дм ³ , не менее	20			
Концентрация масел и тяжелых нефтепродуктов, мкг/дм ³	100			

Таблица 12.11 – Нормы качества продувочной воды ПГ (из «солевого» отсека)

Показатель	Нормируемые значения	Уровни отклонения		
		Первый	Второй	Эксплуатационный предел
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее 5	5–9	9–15	Более 15
Концентрация натрия, мкг/дм ³	Менее 300	500–1000	100–1500	Более 1500
Концентрация хлорид-иона, мкг/дм ³	Менее 100	100–300	300–500	Более 500
Концентрация сульфатона, мкг/дм ³	Менее 200	100–300	300–500	Более 500
рН при 25 °С	8,5—9,2			

Таблица 12.12 – Нормы качества рабочей среды конденсата турбин и насыщенного пара парогенератора

Диагностический показатель	Контрольные уровни показателей качества	
	Конденсат турбины	Насыщенный пар
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	0,3	0,3
Концентрация кислорода, мкг/дм ³ , не более	30	-
Концентрация натрия, мкг/дм ³	1,5	-

Система контроля и управления ВХР второго контура.

Система контроля и управления ВХР второго контура предназначена для оперативного контроля показателей качества рабочей среды следующих технологических систем энергоблока с реактором ВВЭР-1000:

- паропроводов свежего пара;
- отборов высокого давления;
- промежуточной сепарации и перегрева;
- основной питательной воды;
- основного конденсата;
- дренажей машинного зала;
- продувочной воды парогенераторов;
- конденсатора;
- обессоливания турбинного конденсата — блочной обессоливающей установки (БОУ);
- дозирования реагентов;
- очистки продувочной воды парогенераторов.

В процессе функционирования СКУ ВХР должна в автоматизированном режиме управлять активными элементами следующих технологических систем:

- продувочной воды парогенераторов;
- дозирования реагентов;
- конденсатоочистки;
- выносной регенерации;
- деаэрации;
- поиска присосов в конденсаторе.

Целью создания СКУ ВХР второго контура являются оперативная подготовка оптимальной по объему контроля и представительной информационной модели ВХР, поддержание на ее основе показателей качества рабочей среды, которые обеспечивают проектный ВХР.

Подготовка информационной модели ВХР предусматривает выполнение следующих операций (рисунок 12.10):

- автоматический отбор и подготовка проб рабочей среды технологических систем второго контура (см. рисунок 12.11);
- автоматическое измерение показателей качества и температуры подготовленных для анализа проб (автоматический химический контроль — АХК), автоматический сбор результатов измерений с помощью комплекса технических средств (КТС) СКУ ВХР второго контура;
- автоматическое получение КТС СКУ ВХР второго контура результатов теплотехнического контроля и данных о состоянии дистанционно управляемой арматуры;

- выполнение операций лабораторного химического контроля (ЛХК), включая ввод результатов ЛХК в базу данных СКУ ВХР второго контура;
- автоматическая обработка, систематизация входной информации и распределение ее по архивным файлам базы данных СКУ ВХР, а также классификация ситуаций нарушений ВХР; сохранение архивных файлов должно обеспечиваться в течение 10 лет;
- проведение оперативного технологического расчета качества ВХР и архивирование результатов расчетов;
- проведение ретроспективного технологического анализа ВХР и состояния конструкционных материалов, уровня и динамики эрозионнокоррозионного износа теплообменных поверхностей для оценки остаточного ресурса оборудования.

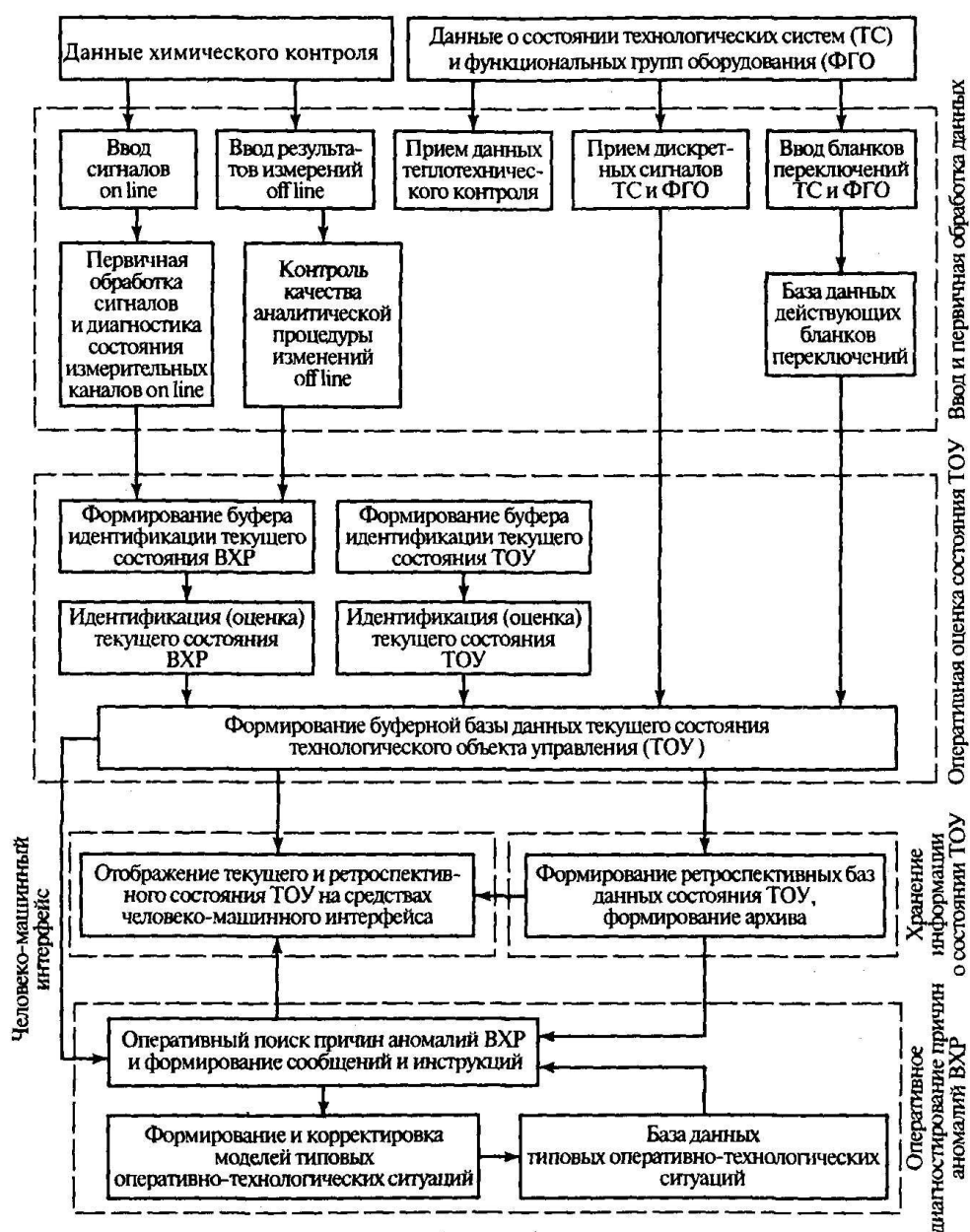


Рисунок 12.10 – Структура комплекса задач СКУ ВХР энергоблока с ВВЭР-1000

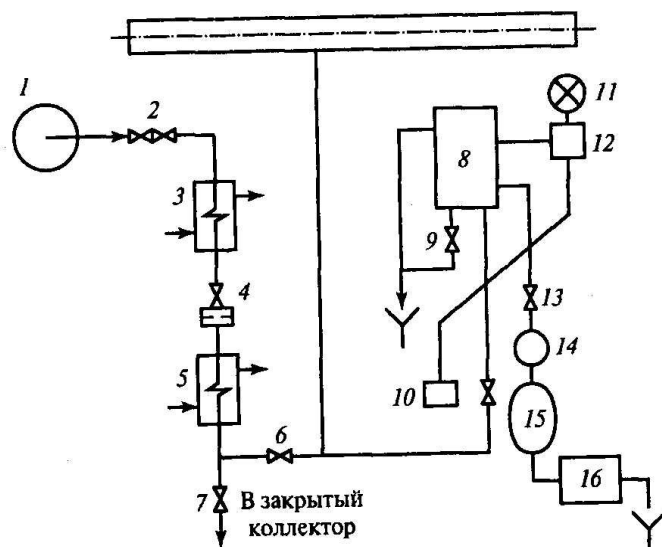


Рисунок 12.11 – Принципиальная схема устройства отбора и подготовки пробы для автоматических приборов:

1 - пробоотборный зонд; 2, 6, 13 - вентиль запорный; 3,5 - холодильник; 4 - дроссель; 7,9 - дренажный клапан; 8 — бачок; 10 - соленоидный клапан; П — сигнальная лампа; 12 - термоограничитель; 14 - механический фильтр; 15 - Н-катионитный фильтр (только перед кондуктометром); 16 — анализатор

Объем химического контроля должен быть разработан на стадии технического проектирования системы контроля и управления ВХР второго контура на основе объемов химического контроля, предусмотренных для конкретного типа реактора, которые приведены в таблице 12.13.

Таблица 12.13. Объем автоматического химического контроля второго контура для АЭС

Место отбора пробы	Показатель, единица измерения	Место отбора пробы	Показатель, единица измерения
Конденсат турбин	χ , мкСм/см; $[\text{Na}^+]$, мкг/дм ³	Вода на выходе СВО-5	χ , мкСм/см $\chi_{\text{н}}$,
Конденсат за конденсатным насосом КН-1	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см; $[\text{O}_2]$, мкг/дм ³ ; $[\text{Na}^+]$, мкг/дм ³	Вода дренажных баков	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см
Конденсат за конденсатным насосом КН-2	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см; $[\text{Na}^+]$, мкг/дм ³	Добавочная вода после ФСД ХВО	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см; $[\text{Na}^+]$, мкг/дм ³
Конденсат за группой ПНД	$[\text{O}_2]$, мкг/дм ³	Конденсат пара турбопитательного насоса (ТПН)	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см
Питательная вода за деаэратором	$[\text{O}_2]$, мкг/дм ³	Конденсат греющего пара бойлеров теплосети	$\chi_{\text{н}}$, мкСм/см

Окончание таблицы 12.13.

Питательная вода за группой ПВД	χ , мкСм/см; pH	Конденсат греющего пара подогревателей сырой воды	χ_n , мкСм/см
Насыщенный пар на выходе из парогенератора	χ , мкСм/см	Конденсат греющего пара СВО-3	χ_n , мкСм/см
Продувочная вода парогенератора	χ , мкСм/см; pH; [Na ⁺], мг/дм ³		

Опыт эксплуатации АЭС с реакторами типа ВВЭР показал, что основной проблемой второго контура является поддержание условий надежной и безопасной эксплуатации парогенераторов. Снижение надежности обусловлено коррозионным износом теплообменных трубок парогенераторов, что приводит к нарушению их целостности в результате подшламовой коррозии и коррозионного растрескивания под напряжением.

Коррозионное состояние теплообменных трубок парогенератора АЭС напрямую зависит от количественного и качественного состава образующихся на них отложений.

Минимизация скорости коррозионно-эрозионного износа оборудования и уменьшения выноса продуктов коррозии конструкционных материалов в парогенератор можно добиться рациональной организации ведения ВХР.

Начиная с 90-х годов прошлого столетия на ряде зарубежных АЭС, наряду с гидразинно-амиачным и морфолиновым ВХР, начал широко применяться ВХР с использованием высших аминов (этанолламин, диметиламин и триэтанолламин).

Анализ результатов эксплуатации реакторов типа ВВЭР на сравнения гидразинно-амиачном и этаноламиноном ВХР позволяют рассматривать последний в качестве перспективного водного режима АЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС: Уч. пособие для вузов. - М : Энергия, 1981.
2. Стерман Л.С. Покровский В.Н. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС: Учебник для вузов. - М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Копылов А.С., Лаврыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 309 [11] с.: ил.
4. Водоподготовительное оборудование для ТЭС и промышленной энергетики: отраслевой каталог. М: НИИЭинформэнергомаш, 1998.
5. Водоподготовительное оборудование для АЭС: Отраслевой каталог. М: НИИЭинформэнергомаш, 1988.
6. Кострикин Ю.М. Мещерский Н.А. Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. Справочник.. - М : Энергоатомиздат, 1990.
7. Кремневская Е.А. Мембранная технология обессоливания воды. - М.: Энергоатомиздат, 1994.
8. Вихрев В.Ф. Шкроб М.С. Водоподготовка : М.- Энергия, 1973.
9. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках/ Кульский Л.А. – Киев: Наук. думка, 1986 – 272 с.
10. Химико-технологические режимы АЭС с водо-водяными энергетическими реакторами: учебное пособие для вузов/ В.Н. Воронов, Б.М. Ларин, В.А. Сенина. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 390 с.: ил.
11. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов / М.А. Скачек. – М.: издательский дом МЭИ, 2007. – 448с.: ил.
12. Герзон В.М. Мамет А.П. Юрчевский Е.Б. Управление водоподготовительным оборудованием и установками. - М.: Энергоатомиздат, 1985
13. Коростелев Д.П. Водный режим и обработка радиоактивных вод АЭС: учебное пособие для техникумов. – М.: Энергоатомиздат, 1983 – 240 с.
14. Мартынова О.И., Живалова Л.М., Субботина Н.П. Химический контроль водного режима на атомных электростанциях. М.: Атомиздат, 1980.
15. Маргулова Т.Х., Мартынова О.И. Водный режим тепловых и атомных электростанций. – 2-е изд. М.: Высшая школа, 1987.
16. Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях/ О.И. Мартынова, Л.М. Живилова, Б.С. Рогацкин и др.; под ред. О.И. Мартыновой. М.: Энергия, 1980.
17. Рассохин Н.Г. Парогенераторные установки атомных электростанций. М.: Энергия, 1977.
18. Маргулова Т.Х. Атомные электрические станции. М: Высшая школа, 1984.