压水堆核电站二回路中硫酸根的来源、危害与预防

乔越*，杨俊，王彤，滕维忠，闫爱军

西安热工研究院有限公司，陕西省西安市兴庆路136号 邮编：710032

Sources, Hazards and Prevention of Sulfate in Secondary System of PWR Nuclear Power Plant

QIAO Yue, YANG Jun, WANG Tong, TENG Wei-Zhong, YAN Ai-jun

Xi'an Thermal power research Institute co. Ltd, Xi'an.

摘要：阳树脂高温分解、阳树脂硫酸根的溶出、阴树脂交换动力学下降、混床树脂混合不均匀以及离子交换器衬胶硫酸根的溶出等原因都可能引起核电站二回路中硫酸根浓度升高。硫酸根进入二回路中后，不仅会加速中间再热器的腐蚀，还将加速蒸汽发生器管发生故障。为了消除硫酸根对核电站的危害，必须加强硫酸根离子的监督，以保证核电安全生产。

关键词：硫酸根；凝结水精处理；水化学；核电站

ABSTRACT: SO^{42-} content in secondary system of nuclear power plant will be elevated by cation resin pyrolysis, leaching of cation exchange resins, anion resin exchange kinetics decline, condensate polishing resin mixed uneven, SO42-leaching of ion-exchanger rubber liner and other reasons. Once sulfate into secondary system, corrosion rate of reheater and steam generator tubing failure will be accelerated. In order to eliminate the hazards of SO42- on nuclear power plant, supervision of the SO42- need to strengthen to guarantee the safety of nuclear power plant.

KEY WORD: sulfate ion; condensate polishing; water chemistry; nuclear power station

1 引言

目前，我国核能事业仍保持着快速发展势头，而安全是核能与核技术利用事业发展的生命线。在压水堆核电站中，蒸汽发生器（Steam Generator, SG）传热管是核电厂一回路压力边界，它将一回路冷却剂与二回路水分隔开，避免一回路中的放射性物质进入二回路，其完整性对核电厂安全运行起着重要作用，其可靠性和有效性严重影响着核电厂的运行、维护和成本控制等问题。据报道，国外压水堆核电站的非计划停堆次数中约有25%是因蒸汽发生器有关问题造成的。

压水堆二回路主要通过水化学控制来减少给水和湿蒸汽系统的腐蚀。当水汽品质不良时，水中的杂质离子将在蒸汽发生器传热管、中间再热器等部位发生浓缩，威胁核电站安全运行。化学其中，WANO 指标规定二回路给水硫酸根离子含量不超过 1.7μg/L。大亚湾核电站的凝结水精处理系统运行时曾发生二回路给水硫酸根含量超标。本文针对压水堆核电站二回路水汽硫酸根含量超标问题，讨论了硫酸根的几种来源，阐述了硫酸根离子的危害，并指出防止硫酸根超标的有关措施。

2 硫酸根的来源

核电站运行中二回路中硫酸根主要来源于以下几个方面：（1）碎树脂漏过树脂捕捉器进入系统高温分解；（2）阳树脂在运行中硫酸根的溶出；（3）阴树脂的交换动力学下降；（4）精处理混床树脂混合不均匀；（5）设备防腐衬胶层硫化物的溶出。

2.1 破碎树脂的漏过

当树脂从离子交换器传出时，在使用喷射水阶段离子交换树脂内部上下搅动剧烈极易造成树脂破损。若树脂捕捉器为顶压方式，则其紧固时需要均匀合适的力道，高流量情况下会造成滤芯倾斜，碎树脂会从树脂捕捉器底部的缝隙进入二回路。如果压得太紧，将会使滤芯弯曲，增大滤芯的间隙，损坏滤芯，从而失去作用。一旦破碎的阳树脂泄露到二回路中，破碎的阳树脂将在高温下分解从而使硫酸根含量的升高[3]。

2.2 阳树脂溶出

离子交换树脂是一类带有活性基团的网状结构高分子化合物。离子交换树脂浸泡在水中无法避免的会溶出部分杂质，其主要包括残留原料、树脂骨架降解的有机杂质以及树脂官能团脱落的无机阴离子。有专家对国产凝胶型树脂001×7（新、旧）、国产大孔型树脂 D001MB 和1500H（新、旧）、进口凝结性树脂 650C 和 5200以及进口大孔型树脂 SP112（新、旧）电站常用阳树脂进行动态溶出实验，发现上述阳树脂均会溶出大量的硫酸根，而且新树脂与旧树脂相比溶出量更大。将上述树脂进行动态循环后的溶出液进行高温氧化后，硫酸根含量大幅增加[4]。

2.3 阴树脂交换动力学下降

所谓树脂交换动力学性能，是指阴树脂交换过程中的膜扩散速率。当进水含盐量较低时，离子交换过程由扩散控制；当树脂表面污染后，交换物质的膜扩散速度下降[5]。阳树脂通常分解生成带有负电荷的有机磺化物，其会被带正电荷的阴树脂吸引，从而造成阴树脂的污染、堵塞。减小了阴树脂表面的有效交换区域面积，同时减少了树脂内部有效交换位点，特别是部分分子量大于 1000 的溶出物。在离子交换过程中，树脂的污堵增大了膜的扩散阻力，致使表面膜扩散速率下降，即树脂的交换动力学性能下降，对水中的阴离子及有机磺化物的交换速度也下降，造成出水中阳树脂的溶出物以及硫酸根升高[6]。

2.4 混床树脂混合不均匀

电厂中混床的运行方式及各环节操作方式也是影响混床出水水质的因素。当树脂混合不均匀时，密度较大的阳树脂颗粒可能沉积在混床底部，树脂溶出物中的硫酸根以及含有磺酸基的有机物直接进入出水中[7]。混床布水装置存在缺陷也能够导致树脂的扰动，引发水偏流等。秦山二期 2×642MW、三期 2×728MW 等国内多台在运机组的二回路凝结水精处理系统配置为前置阳离子交换器+混合离子交换器的配置，如果凝结水精处理混床树脂混合不均匀，使更多阳树脂溶出的硫酸根及含有磺酸基的有机物进入出水中[8]。

2.5 离子交换器内衬材料的释放

离子交换器的衬胶是由天然橡胶、碳黑、硫酸钡等组成，并采用硫磺硫化控制胶板的硬度。衬胶中可能存在硫化物或硫酸根，前置氢型阳床和氢型混床运行时可能不断释放出硫酸根。释放出的硫酸根将进入蒸汽发生器，从而污染水汽系统[9]。此外，设备零件如橡胶垫片、O 型圈等含硫材料都有可能热解导致硫酸根的溶出。

2.6 其他原因

凝汽器泄露也会使凝结水精处理混床失效，从而使冷却水中杂质离子进入系统。不同的冷却介质，凝汽器允许的泄漏率也不同。当采用淡水作为凝汽器冷却水时，其允许的泄漏率一般小于0.002%；当用海水作冷却介质时，要求泄漏率小于 0.0004%[10]。核电站凝汽器管材一般选用钛管。钛管和管板连接的完整性，对于防止循环水因泄露而进入凝结水十分重要。但核电站在投入运行时，铜合金管板可能存在着腐蚀现象，并且随着时间的延长，腐蚀逐渐加剧，而造成这一现象的主要原因是钛管和管板之间发生了电偶腐蚀，这可能引起凝汽器管失效[11]。虽然钛管在自然水和高温蒸汽（＞300℃）中不会发生任何形式的腐蚀，但是钛在海水中电极电位低于-0.70V（SCE）时，就可能发生氢脆。另外，水汽对于钛管的冲击以及振动均有可能造成凝汽器管失

效。如果凝汽器泄漏严重，凝结水精处理混床也只能抵挡很短的时间，精处理混床失效后必然导致大量的硫酸根进入水汽系统。

3 硫酸根的危害

1979年以后，压水堆核电厂SG传热管发生了多种形式的腐蚀破损，其中一次侧应力腐蚀破裂（Primary Water Stress Corrosion Cracking, PWSCC）与二次侧晶间腐蚀（InterGranular Attack, IGA）和晶间应力腐蚀破裂（InterGranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC）成了主要原因。此外，还包括微振磨损、疲劳腐蚀等形式。酸性硫酸盐会导SC的IGA及SCC。在冷停堆条件下，硫酸盐会加速合金600的局部腐蚀。硫存在许多化合态，例如$S_2O_3^-$、和SO_4^{2-}等，高浓度联氨会促进硫酸盐的还原，而还原态的硫会促进镍基合金和奥氏体不锈钢的IGA/SCC。

高温下硫酸根离子与氯离子等也会引发不锈钢的点蚀，在氧化性环境或有铜离子存在时会加速点蚀过程。发生点蚀的蒸汽发生器管包括600合金、304不锈钢和800合金等。点蚀通常出现在金属表面钝化膜破损处，一旦蚀点产生，它将通过自维持或自催化过程继续生长[12]。点蚀主要发生在冷侧管板与第1块支撑板间的泥渣堆中或有污垢的管段上，是一群微小直径的管壁腐蚀点，并会在该处形成局部腐蚀电池，泥渣和污垢是一种媒介物，含有杂质的水在泥渣和污垢中发生沸腾而浓缩，从而形成促使点蚀发生的环境。点蚀的危害性不仅在于点蚀本身会造成SG传热管穿孔致使其性能降质，更重要的是点蚀还是应力腐蚀等局部腐蚀的先导，会引起核电厂的被迫停堆。1981年曾在PWR蒸汽发生器中发生了大面积的点蚀。截至1993年年底，有11座核电厂因点蚀而堵管[13,14]。

有专家通过衡变速率法实验发现敏化304不锈钢缺口在含有SO_4^{2-}、Cl^-等离子的288℃的水中，应力腐蚀敏感性不同，SO_4^{2-}的危害性最强，Cl^-次之。在含氧水中添加硫酸导致304不锈钢IGSCC敏感性增大。600合金和690合金在288℃水中未添加1ppmH_2SO_4时，无缝试样在纯水中不发生SCC，添加H_2SO_4后引发SCC[15]。还有人采用Tafel曲线和交流阻抗法研究了阴离子对600合金的腐蚀行为，研究表明SO_4^{2-}对于600合金的危害大于Cl^-[16]。

此外，由于核电站送入汽轮机的蒸汽为湿蒸汽，湿蒸汽含有的盐分同蒸汽发生器排污水含有一样的盐分。湿蒸汽在汽轮机高压缸所功后，在中间再热器中温度上升，湿度降低，蒸汽中盐分发生浓缩。蒸汽中溶解的盐在压力降低后，溶解度下降，盐分转入湿分水滴中，水滴中Cl^-和硫酸根发生浓缩可能达到危险程度，将会使中间再热器发生腐蚀。

4 预防措施

要抑制硫酸根对核电站二回路水汽系统的危害，首先要减少硫酸根进入二回路中并且加强水气系统中硫酸根的监督。为了防止碎树脂的产生，应对树脂的传输工艺进行改进，降低树脂间的摩擦强度，以减少碎树脂的产生。树脂捕捉器应尽量不采用顶压方式，采用底部嵌入螺栓固定方式防止破碎树脂的漏出。不同树脂的溶出物不同，溶出量也不同，对树脂合理的选择能够有效减少树脂溶出物进入水汽系统。同时，树脂溶出物减少还能防止阴树脂交换性能缺失。在树脂混合时应对工艺进行改进并注意阴阳树脂的选择，以保证混床阴阳树脂混合均匀。对于离子交换器应选择不含或少含硫酸根及硫化物的衬胶，使其释放的硫酸根减少。另外，应加强凝汽器的监督工作，防止钛合金管在运输、安装过程中受到损伤。在运行中应防止补给水、疏水和辅助蒸汽直接冲击到钛管上，并且防冲击挡板一定要可靠牢固。若凝汽器发生电偶腐蚀，应对其实施阴极保护，以防止凝汽器失效。

5 结语

核电事故是灾难性的，为了防止灾难的发生，安全更好的利用核能资源，不仅需要对核电站进行安全检查，在核电设计中提高安全措施的实施，还应该加强核电站水汽品质的监督。为了防止硫酸根威胁核电安全生产，在生产中应从源头减少硫酸根进入水汽系统并加强二回路中硫酸根的含量，在研究中应着力研究水中硫酸根离子对金属的危害，并为电力生产提供理论指导。通过现场实践和科学研究的共同努力，达到核电

安全生产的目的。

致谢

感谢华能集团总部科技项目”HNKJ18-H46《高温气冷堆核电站腐蚀控制工程全寿命周期关键技术监督研究》”对本文的资助。

参 考 文 献

[1] 叶奇蓁.后福岛时期我国核电的发展[J].中国电机工程学报,2012,32(11):1-8.
[2] 林宗虎.核电站的发展历程及应用前景[J].自然杂志,2012,34(2):63-68.
[3] 张海宾.ATE 系统运行产生硫酸根的原因探析及解决方法[J].锅炉制造,2008,(2):54-58.
[4] 荆玲玲,朱志平,熊书华,张辉. 凝结水精处理阳树脂硫酸根溶出特性研究[J]. 离子交换与吸附,2011,05:435-443.
[5] 丁桓如,傅洁琦.核电站凝结水精处理混床出水中 SO42-问题[C].//电厂化学 2009 学术年会暨中国电厂化学网高峰论坛论文集.2009:369-375.
[6] 傅洁琦,王罗春,丁桓如等.核电机组和超超临界机组水汽系统中的 SO42- 问题[J]. 上海电力学院学报,2010,26(6):581-584.
[7] 张澄信,宋敬霞.凝结水处理混床树脂均匀混合的重要性[J].华北电力技术,1999,(4):19-21.
[8] 王正平.凝结水精处理技术在大容量机组中的应用[C].//第三届全国电站化学(环保)专业技术研讨会暨 2011 中国电力脱盐技术论坛论文集.2011:98-104.
[9] 熊京川,梁桥洪,朱镭等.核电站凝结水处理的特殊性[J].湖北电力,2006,30(z2):72-73.
[10] 韩巍,文功谦,曹聪敏等.核电站凝结水处理技术的特点及选择[J].江西电力,2008,32(6):33-35,39.
[11] 王成铭,王永年,高玉柱等.核电站凝汽器管板的腐蚀分析及外加电流阴极保护[J].全面腐蚀控制,2012,26(1):38-41,47.
[12] 丁训慎.核电站蒸汽发生器传热管的点腐蚀及其防护[J].腐蚀与防护,2007,28(7):364-366.
[13] 丁训慎.核电站蒸汽发生器传热管的腐蚀与防护[J].腐蚀与防护,2000,21(1):15-18,37.
[14] 丁训慎.核电站蒸汽发生器传热管二次侧晶间腐蚀和晶间应力腐蚀及防护[J].腐蚀与防护,2002,23(10):441-444.
[15] 卢建树,王保峰,张九渊等.高温水中不锈钢和镍基合金应力腐蚀破裂研究进展[J].核动力工程,2001,22(3):529-263.
[16] 袁曹龙,李新民,邓佳杰等.阴离子对 600 镍基合金腐蚀行为影响的研究[J].全面腐蚀控制,2011,(6):45-48.

收稿日期：2020 年

作者简介：

乔越（1992-），男，山西阳城，硕士，工程师，研究方向为热力设备的腐蚀与防护，水处理技术等。