



VVER-1000

核电厂水化学



顾颖宾 主 编
张 毅 屈凡玉 副主编

中国核工业集团公司 编

中国原子能出版社

VVER-1000 核电厂水化学

主 编 顾颖宾

副主编 张 毅 屈凡玉

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

VVER-1000 核电厂水化学 / 顾颖宾主编. —北京:
中国原子能出版社, 2014. 3
ISBN 978-7-5022-6147-4

I. ①V… II. ①顾… III. ①压水型堆—核电厂—水
化学 IV. ①TM623. 91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 008164 号

内 容 简 介

《VVER-1000 核电厂水化学》主要介绍了 VVER-1000 核电机组的水化学基础知识、一回路和二回路水化学、系统添加物和树脂的控制、电厂常见腐蚀常识、源项控制、化学监测等内容。考虑到 VVER 机组的材料、水化学工况、蒸汽发生器结构等与其他堆型有较大差异,教材结合了田湾核电厂的实际情况,部分内容的编写有所侧重,并列举了田湾核电厂材料腐蚀方面的典型案例进行简要的分析。

本教材可用于核电厂化学人员的初训,新员工、运行人员和其他相关专业人员的培训,也可供其他核电工程技术人员参阅。

VVER-1000 核电厂水化学

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)
责任编辑 左浚茹
装帧设计 赵 杰
责任校对 冯莲凤
技术编辑 丁怀兰
印 刷 保定市中国画美凯印刷有限公司
经 销 全国新华书店
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 3.5
字 数 88 千字
版 次 2014 年 3 月第 1 版 2014 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5022-6147-4 定 价 22.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>
发行电话: 010-68452845

E-mail: atomep123@126.com
版权所有 侵权必究

中国核工业集团公司 核电培训教材编审委员会

总 编 孙 勤
副 总 编 俞培根 叶奇蓁

编辑委员会

主 任	陈 桦					
副 主 任	程慧平	孙习康	何小剑			
委 员	李建峰	张振华	张建成	吴炳泉	戚屯锋	
	邹正宇	黄 潜	商幼明	缪亚民	卢铁忠	
	葛政法	周建虎	张 勇	李苏甲	杨树录	
	邵焕会	于鉴夫				

执行编委

王 刚	郭善兴	莫银良	陆言琳	王祥玉
杨 克	屈凡玉	蔡黎勇	唐锡文	谢先林
李 雁	王海平	祁昌明	丁怀兰	肖 武
张国华				

编委会办公室

霍颖颖	张红军	李兴雷	齐红心	章 超
刘 朔	侯茸方	黄 芳	方朝霞	李 丹
沈 阳				

《VVER-1000 核电厂水化学》

编 辑 部

主 编 顾颖宾

副 主 编 张 毅 屈凡玉

编 写 李 锋 苏 凯

统审专家 梁永江 郑 彬

总 序

核工业作为国家高科技战略性产业,是国家安全的重要基石、重要的清洁能源供应,以及综合国力和大国地位的重要标志。

1978年以来,我国核工业第二次创业。中国核工业集团公司走出了一条以我为主发展民族核电的成功道路。在长期的核电设计、建造、运行和管理过程中,积累了丰富的实践和理论经验,在与国际同行合作过程中,实现了技术和管理与国际先进水平相接轨,取得了骄人的业绩。

中国核工业集团公司在三十多年的核电建设中,经历了起步、小批量建设、快速发展三个阶段。我国先后建成了秦山、大亚湾、田湾三大核电基地,实现了我国大陆核电“零”的突破、国产化的重大跨越、核电管理与国际接轨,走出了一条以我为主,发展民族核电的成功之路。在最近几年中,发展尤为迅猛。截至2008年底,核电运行机组11台,装机容量907.82万千瓦,全部稳定运行,态势良好。

进入新世纪,党中央、国务院和中央军委对核工业发展高度重视、极为关怀,对核工业做出了新的战略决策。胡锦涛总书记指出:“无论从促进经济社会发展看,还是从保障国家安全看,我们都必须切实把我国核事业发展好”。发展核电是优化能源结构、保障能源安全、满足经济社会发展需求的重要途径。2007年10月,国务院正式颁布了《核电中长期发展规划(2005—2020年)》。核电进入了快速、规模化、跨越式发展的新阶段。

在中国核电大发展之际,中国核工业集团公司继续以“核安全是核工业的生命线”的核安全文化理念和“透明、坦诚和开放”的企业管理心态,以推动核电又好又快又安全发展为己任,为加速培养核电发展所需的各类人才,组织核电领域专家,全面系统地对核电设计、工程建造、电站调试、生产准备和生产运营等各阶段的知识进行了梳理,构造了有逻辑性、系统性的核电知识体系,形成了覆盖核电各阶段的核电工程培训系列教材。

这套教材作为培养核电人才的重要工具,是国内目前第一套专业化、体系化、公开出版的核电人才培养系列教材,有助于开展培训工作,提高培训质量、节约培训成本,夯实核电发展基础。它集中了全集团的优势,突出高起点、实用性强,是集团化、专业化运作的又一次实践,是中国核工业 50 余年知识管理的积淀,是中国核工业 10 万人多年总结和实践经验的结晶。

21 世纪是“以人为本”的知识经济时代,拥有足够的优秀人才是企业持续发展的重要基础。中国核工业集团公司愿以这套教材为核电发展开路,为业界理论探讨、实践交流提供参考。

我们要继续以科学发展观为指导,认真贯彻落实党中央、国务院的指示精神,积极推进核电产业发展。特别是要把总结核电建设经验作为一项长期的工作来抓,不断更新和完善人才教育培训体系。

核电培训系列教材可广泛用于核电厂人员培训,也可用于核电管理者的学习工具书,对于有针对性地解决核电厂生产实践和管理问题具有重要的参考价值。

中国核工业集团公司总经理



2009 年 9 月 9 日

前 言

随着中国核电事业的持续发展,对于核电人才的需求日益增长。为了配合中国核工业集团公司系统化、正规化的全员培训工作,提高培训质量,提高员工的专业技能和业务水平,为核电发展夯实基础,江苏核电有限公司培训中心按照中核集团核电培训教材编审委员会的要求,组织公司内有丰富专业理论知识和实践经验的技术人员编写了《VVER-1000 核电厂水化学》培训教材。

目 录

第一章 电厂水化学基础知识

1.1 控制核电厂水化学的目的及其重要性	1
1.2 水化学的基本概念和定义	1
1.2.1 基本概念	1
1.2.2 定义	2
1.3 核电厂相关化学常识	2
1.3.1 水的物理化学性质	2
1.3.2 常见浓度表示方法	3
1.3.3 控制各项化学指标的主要作用	3

第二章 田湾核电厂水化学简介

2.1 一回路水化学	4
2.1.1 田湾核电厂一回路水化学特点	4
2.1.2 一回路冷却剂的水质标准	5
2.1.3 一回路水化学工况偏离的原因及纠正偏离的措施	6
2.1.4 一回路水化学工况偏离纠正的案例	8
2.2 二回路水化学	9
2.2.1 二回路水化学的特点	9
2.2.2 二回路的水质标准	10
2.2.3 二回路水化学工况偏离的原因及纠正偏离的措施	14
2.2.4 二回路水化学偏离纠正的案例	16
2.3 卧式蒸汽发生器	17
2.3.1 卧式蒸汽发生器的特点	17
2.3.2 蒸汽发生器的排污净化	17
2.3.3 蒸汽发生器一次侧向二次侧的泄漏监测	18
2.3.4 蒸汽发生器的化学清洗	18

第三章 树脂和化学添加物的质量控制

3.1 树脂	19
3.1.1 树脂的要求概况	19
3.1.2 树脂的基本概念和性能指标	19
3.2 工艺系统添加物	21
3.2.1 大宗化学试剂的种类	21
3.2.2 大宗化学试剂的主要作用	21
3.2.3 质量控制	22

第四章 核电厂常见结构材料的腐蚀

4.1 材料腐蚀常识	24
4.1.1 基本概念	24
4.1.2 腐蚀机理及水质对材料的影响	24
4.2 核电厂常见的材料腐蚀	25
4.2.1 锆合金的腐蚀特点与影响因素	25
4.2.2 镍基合金的腐蚀特点与影响因素	27
4.2.3 奥氏体不锈钢的腐蚀特点与影响因素	28
4.3 腐蚀产物的主要特性	32
4.3.1 腐蚀产物的溶解和沉积	32
4.3.2 腐蚀产物的迁移和分布	33
4.4 田湾核电厂防腐控制概况	34
4.4.1 1号机组蒸汽发生器传热管出现应力腐蚀和点 腐蚀	34
4.4.2 防腐的优化控制举措	35

第五章 核电厂放射性源项与控制

5.1 核电厂的放射性物质	37
5.1.1 裂变产物的来源与特点	37
5.1.2 活化腐蚀产物的来源与特点	38
5.2 电厂对放射性源项的控制	39
5.2.1 对系统设备结构材料的选择	39

5.2.2 对存在腐蚀隐患的设备材料采取工艺手段抑制 腐蚀	39
5.2.3 水化学控制的优化	40

第六章 化学监督

6.1 实验室化学监督	43
6.2 在线化学监测	43
6.3 实验室及在线主要化学监测方法	44

第一章 电厂水化学基础知识

1.1 控制核电厂水化学的目的及其重要性

控制水化学最主要的目的是保持水化学工况的最优状态,尽可能降低材料的腐蚀,避免设备因腐蚀受损,控制放射性水平,确保电厂安全稳定经济运行。

如果将反应堆堆芯比喻成人的心脏,那么各系统的介质(水)就像流动的血液。当人的血液出现问题时,显然人的重要器官将受损甚至造成功能丧失。很多材料的腐蚀是日积月累的过程,有些设备的腐蚀可能需要几个月、几年甚至更长的时间才会被发现或者造成设备明显损坏;而在恶劣或者特定的环境介质条件下,材料可能会在很短的时间内出现严重腐蚀。例如在出现误操作、加药错误以及化学试剂质量失控等问题时可能会导致水质严重恶化,造成设备快速腐蚀。腐蚀不仅仅会对设备造成损坏,还可能造成重大安全事故,威胁机组的安全运行。一回路和二回路系统在高温高压下运行,在一定条件下材料腐蚀尤其是应力腐蚀的裂纹会快速扩展,设备突然破裂,容易造成重大安全事故。

化学控制的主要目标如下:

- ① 控制电厂各系统中的化学杂质;
- ② 抑制辐照分解型氧化产物的形成;
- ③ 尽量减少设备及管道等结构材料的腐蚀;
- ④ 减少堆芯燃料元件表面、蒸汽发生器传热管表面以及其他系统设备表面的沉积;
- ⑤ 控制腐蚀产物的转移,尽可能降低核电厂辐射剂量。

1.2 水化学的基本概念和定义

1.2.1 基本概念

① 酸——在水溶液中电离后生成的阳离子只有氢离子(H^+)的化合物称为酸。如盐酸(HCl),硫酸(H_2SO_4)等。

② 碱——在水溶液中电离后,生成的阴离子都是氢氧根离子(OH^-)的化合物称为碱,如氢氧化钠($NaOH$),氢氧化锂($LiOH$)等。

③ 盐——由金属离子(包括铵离子)和酸根相结合的化合物称为盐,如氯化钠($NaCl$),碳酸钠(Na_2CO_3)等。

④ 电导率——电导率 κ 是衡量溶液导电能力的物理量,相当于溶液中两个电极的横截面积为 1 cm^2 ,极间距为 1 cm 所测的电导。电导率的常用单位是 S/cm (西门子/厘米)、 $\mu S/cm$ (微西门子/厘米)。

⑤ 总有机碳——水中总有机物的含量,以碳含量计。



⑥ pH——当 $[H^+]$ 浓度较小时(通常 $<1\text{ mol/L}$),为便于对比和计算,以 $[H^+]$ 浓度的负对数作为溶液的酸碱性指标称为溶液的 pH。计算公式: $pH = -\lg[H^+]$ 。

举例:通常所说的中性溶液,是指 1 个大气压和 25°C 标准状态,溶液的 pH 为 7,即 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ 。标准状态下水的离子积为常数, $K_w = 10^{-14}$)。pH <7 为酸性,此时 $[H^+] > [OH^-]$;pH >7 为碱性,此时 $[H^+] < [OH^-]$ 。

⑦ 化合物——由两种或两种以上元素的原子所组成的物质。

⑧ 混合物——由两种或两种以上物质通过机械混合而成的物质。即由两种或两种以上不同分子所组成的物质。

⑨ 溶解度——在一定温度和压力下,物质在一定量溶剂中溶解的最大量。固体或液体溶质的溶解度,常用 100 g 溶剂中所溶解的溶质克数表示。

1.2.2 定义

(1) 一回路控制指标、诊断指标、化学工况破坏的规定

① 控制指标:对机组安全运行、环境辐射、设备的腐蚀、运行寿命以及燃料元件的密封性能有直接影响的指标。

② 诊断指标:在化学工况恶化时,为了查明水化学工况发生偏离的原因获取补充信息的指标。诊断值发生偏离意味着运行时保证化学工况的工艺系统不正常,对设备可能造成损坏,包括对燃料组件的影响。

③ 化学工况破坏:当一个或一个以上的控制指标、诊断指标偏离正常控制值范围时,各项指标未能在规定时间内恢复正常。

(2) 二回路控制指标、诊断指标、化学工况破坏的规定

① 控制指标:指保证蒸汽发生器和二回路的设备在不降低经济性的条件下,在设计寿命期内安全可靠运行的指标。

② 诊断指标:指给电厂人员提供关于蒸汽发生器给水和排污水、凝结水、饱和蒸汽、辅助系统水质二回路水化学控制正确性的补充信息,指标的偏离表明保障水化学工况的工艺系统运行不正常。

③ 化学工况破坏:当一个或一个以上的给水和蒸汽发生器排污水的控制指标偏离控制指标时,没能在规定的偏离恢复时间内消除偏离,且没有采取措施过渡到相应的运行水平。或者蒸汽发生器给水的诊断指标(铁、铜、pH)偏离,从发现偏离开始 30 天内未能恢复正常。水化学工况破坏的数据应在蒸汽发生器的使用寿命内存档。

1.3 核电厂相关化学常识

1.3.1 水的物理化学性质

水在常温常压下为无色、无味、无臭的液体。在标准大气压(101 325 Pa)下,纯水的凝固点和沸点分别为 0°C 和 100°C ,纯水在 4°C 时的密度为 1.000 g/cm^3 。

常温下水的离子积(氢离子和氢氧根离子浓度的乘积)常数 K_w 为 1.00×10^{-14} ;水具有导电性能,纯水的理论电导率为 $0.055\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

水的生成焓很高($\Delta_f H_m^\ominus = -285.8 \text{ kJ/mol}$),所以热稳定性好,在 2 000 K 的高温下其离解不足百分之一;比热容大 $[75.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}]$,能很好地起到调节温度的作用。

很多常见气体可以溶解在水中,如氢气、氧气、氮气、二氧化碳、惰性气体等,这些气体的溶解度与温度、压力、气相分压等因素有关。VVER 机组水化学重点关注的溶解气体有溶解氧、溶解氢、放射性气体等。

1.3.2 常见浓度表示方法

① 质量百分浓度:100 克溶液中所含溶质的量,以 $\text{m/m}\%$ 表示;

② 质量浓度:1 升(L)溶液中所含溶质的量,以克/升(g/L)、毫克/升(mg/L)、微克/升($\mu\text{g/L}$)表示;

③ ppm、ppb:ppm 为百万分之一的英文缩写,即 10^{-6} ;ppb 为十亿分之一的英文缩写,即 10^{-9} ;这两个单位均为非法定无量纲计量单位,正式文件已禁止使用。

1.3.3 控制各项化学指标的主要作用

① 硼酸——吸收中子,控制核反应;

② 氢氧化钾——调节一回路 pH;

③ 一回路氨水——辐照分解产生氢,维持氢浓度;

④ 氢——抑制一回路溶氧的浓度;

⑤ 氧——防止材料腐蚀;

⑥ 氯离子、氟离子、硫酸根离子等阴离子——防止材料腐蚀;

⑦ 二回路氨水——调 pH;

⑧ 铁、铜等阳离子——防止材料腐蚀及减少沉积物(三价铁和铜离子的电位高,腐蚀性强);

⑨ 联氨——除氧;

⑩ pH——降低材料腐蚀,因为弱碱性环境条件下材料腐蚀速率低;

⑪ 电导率——反映水中导电离子的总量,控制杂质;

⑫ TOC(水中油)——防止树脂污染等。

第二章 田湾核电厂水化学简介

2.1 一回路水化学

2.1.1 田湾核电厂一回路水化学特点

田湾核电厂 VVER-1000 机组的一回路水化学工况具有 2 个特点。

(1) 使用氢氧化钾调节一回路冷却剂的 pH

采用氢氧化钾调整 pH 的优点是：一回路水化学工况可以选择较高的 pH，适当提高冷却剂的 pH，弱碱性水质环境有利于降低传热管等一回路结构材料的腐蚀。而氢氧化锂浓度太高时，则会引起锆包壳腐蚀。VVER 机组蒸汽发生器传热管使用 08Cr18Ni10Ti 不锈钢，比镍基合金因科镍 690 和因科洛依 800 合金的镍含量低，及杂质钴的含量也更低，有利于降低因传热管的腐蚀产物辐照后的放射性污染。

VVER 机组一回路冷却剂常温测得的 pH 随单次燃料循环会逐渐增大，但换算成高温 pH₃₀₀ 基本稳定，这是由于硼酸浓度变化以及水在不同温度条件下的离子积常数差异所致，其中一回路的钾和氨水对 pH 有调节作用，且氨水有很好的 pH 缓冲作用。

(2) 一回路冷却剂加氨

其原理是利用氨的辐照分解产生氢，维持氨的浓度来保证冷却剂中溶解氢的浓度，所以 VVER 机组没有加氢工艺系统。

氨的辐照分解式：



正常运行时，氨的浓度要求大于等于 3 mg/L，实际控制过程中，氨的浓度一般不超过 20 mg/L，满功率运行时的氨的浓度大约为 3~10 mg/L。功率大于等于 40% 额定功率运行时，氨浓度的调整必须保证溶解氢的浓度在 2.2~4.5 mg/L 的范围。控制溶解氢浓度的下限是为了抑制水的辐照分解，控制溶解氧的浓度；而控制溶解氢的上限则是为了避免由于氢浓度过高可能导致锆包壳吸氢而引起氢脆。

另外，一回路冷却剂中的氨对 pH 有一定的缓冲作用，有利于稳定 pH。特别是在反应堆冷却阶段，由于氨在低温下电离度大，可以保持冷却剂的 pH 具有较好的缓冲性能，保持水质处于合理的 pH 范围，降低了材料的腐蚀速率。这种水化学工艺不足之处是水质控制和调整相对比较困难，加氨操作和氨的控制要严格控制。冷却剂净化系统树脂的氨钾饱和处于动态平衡，在进行氨钾饱和以及调整水质时，氨浓度太高或者加氨速度太快很容易将树脂中的氯离子等腐蚀性离子洗脱，造成水质恶化甚至超标；冷却剂中的氨浓度与钾浓度会相互影响，造成氢浓度和钾浓度调整困难。氢浓度的变化比氨浓度滞后，并且净化系统树脂中氨的变化引起钾释放的时间通常会滞后 8 小时以上，操作不慎极可能导致水质偏离。

2.1.2 一回路冷却剂的水质标准

一回路冷却剂的水质标准见表 2-1-1~表 2-1-4。

表 2-1-1 热试期间一回路水质标准

指 标	数 值
pH	9.0~10.5
氯离子浓度/(mg/L)	≤0.05
铁离子浓度/(mg/L)	≤0.05
氢氧化钾/(mg/L)	0.02~0.07
溶解氧浓度/(mg/L)	≤0.02
水中油浓度/(mg/L)	≤0.5

表 2-1-2 冷态、维修冷停堆、换料冷停堆一回路和乏燃料池水质标准

指标名称	数 值
pH	≥4.2
硼酸浓度/(g/L)	16~20
氯离子浓度/(mg/L)	≤0.10
透光率/%	≥95

表 2-1-3 热态、最小可监测功率水平以及 $P \leq 40\%P_{\text{额定}}$ 运行条件下一回路水质标准

控制指标			
指标名称	正常控制值范围	1 级偏离水平(24 h→冷态)	2 级偏离水平(冷态)
氯离子浓度/(mg/L)	≤0.1	>0.1 <0.2	>0.2
溶解氧浓度/(mg/L)	≤0.02	>0.02 <0.1	>0.1
总碱性金属离子的浓度(钾、锂、钠),取决于图 2-1-1 中硼酸浓度	A, B, C 区域	D, E 区域	F 区
诊断指标			
指 标	数 值		
pH	5.8~10.3		
氨浓度/(mg/L)	≥3.0		
铁离子浓度/(mg/L)	≥0.1		
氟离子浓度/(mg/L)	≤0.1		
硫酸根离子浓度/(mg/L)	≤0.1		
水中油浓度/(mg/L)	≤0.5		



表 2-1-4 反应堆功率 $P>40\%P_{\text{额定}}$ 运行条件下一回路水化学标准

控制指标				
指标名称	控制值	偏离正常控制值范围		
		1 级偏离水平 (7 d)	2 级偏离水平 (24 h→最小可监测功率)	3 级偏离水平 ("冷态")
氯离子浓度/(mg/L)	≤ 0.1	—	>0.1 ≤ 0.2	>0.2
溶解氧浓度/(mg/L)	≤ 0.005	>0.005 ≤ 0.02	>0.02 ≤ 0.10	>0.10
溶解氢浓度/(mg/L)	2.2~4.5	>4.5 ≤ 7.2 或 <2.2 ≥ 1.3	>7.2 ≤ 9.0 或 <1.3 ≥ 0.5	>9.0 或 <0.5
总碱性金属离子的浓度(钾、锂、钠),取决于图 2-1-1 的硼酸浓度	A 区	B 和 C 区	D 和 E 区	F 区

诊断指标	
指标名称	数 值
pH	5.8~10.3
氨浓度/(mg/L)	≥ 3.0
铁离子浓度/(mg/L)	≤ 0.05
氟离子浓度/(mg/L)	≤ 0.1
硫酸根离子浓度/(mg/L)	≤ 0.1
水中油浓度/(mg/L)	≤ 0.5

一回路冷却剂中的总碱金属离子浓度与硼酸浓度必须满足图 2-1-1 所示的“总碱金属离子浓度与反应堆冷却剂中硼酸浓度的协调曲线”对应关系。

2.1.3 一回路水化学工况偏离的原因及纠正偏离的措施

田湾核电厂一回路水化学工况偏离的原因分析及纠正措施详见表 2-1-5。