

646827

反应堆系统

北化学

(译文集)

原子能出版社

222; 3

反应堆系统水化学

(译文集)

原子能出版社

内 容 简 介

本书是根据英国核能学会汇编的《反应堆系统水化学》(Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems)一书选译的。该书是 1977 年 10 月在英国伯恩默斯(Bournemouth)召开的国际反应堆水化学会议的论文集,全集共有 50 多篇报告,我们选译了其中的 20 篇。本书介绍反应堆各主要系统的水化学标准和控制方法,腐蚀、活化和去污过程,以及一些反应堆系统的运行经验,可供从事反应堆系统设计、研究和运行的有关人员参考。

反 应 堆 系 统 水 化 学

(译 文 集)

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $13\frac{1}{4}$ ·字数 310 千字

1982 年 2 月第一版·1982 年 2 月第一次印刷

印数 001—1300·统一书号: 15175·226

定价: 1.90 元

目 录

核蒸汽发生器的腐蚀及给水和炉水的化学控制要求	(1)
VGB制定的轻水堆核电站水质标准	(15)
CANDU-PHW蒸汽发生器的化学控制及设计考虑	(21)
蒸汽发生器中的高温磷酸盐溶液化学	(28)
沸水堆中以铁素体钢代替不锈钢的应用问题	(40)
不锈钢中的合金元素在SGHWR慢化剂条件下的释放速率	(53)
压水堆水化学概论	(60)
关于堆内水化学与腐蚀产物沉积的综合实验研究	(78)
CANDU-PHW 型反应堆水化学	(91)
CANDU 堆蒸汽发生器辐射场的增长	(102)
西德电站联盟沸水堆的运行经验	(112)
皮克灵核电站冷却剂系统内的放射性积累	(119)
核系统水化学的基本机理	(123)
CANDU 一回路净化系统设计宗旨的发展	(130)
CANDU 动力堆一回路冷却剂的高流速高温电磁过滤	(135)
电磁过滤器在核电站中的应用: 实验和运行经验	(148)
CANDU-PHW 反应堆去污经验	(160)
英国改进型气冷堆 (AGR) 蒸汽发生器的化学清洗	(169)
压水堆系统二回路侧化学物质的转移	(180)
PSGHWR 重水慢化剂系统的化学	(196)

核蒸汽发生器的腐蚀及给水和炉水的化学控制要求

R. Garnsey†

核电厂的基本投资费用高、燃料消耗成本低、检查和维修也比较困难，因而处理核蒸汽发生器事故付出的经济代价很高。由于核蒸汽发生器设计上的限制，它们本身具有的一些特点往往容易引起腐蚀和沉积。因此要求对蒸汽回路的水质进行更为严格的控制，在某些情况下，还要改变根据普通电站经验制定的基本原则。这些特点也促使人们更加详细地研究给水中盐份浓缩和产生腐蚀的机理。本文讨论了给水控制和操作管理方面的有关问题。

一、引言

核电厂的检修费用可能是很高的，但是由于备用能源消耗的燃料费用更贵，因此检修费用比起不断猛涨的备用能源费用来，就是小巫见大巫了。如果核电站成为电网的基本负载电站的话，则这些费用还得增加。普通电站的事故停电可以通过变更计划维修时间比较灵活地加以调节。而核电站的计划维修周期是由换料周期决定的，因此不能轻易变动。目前备用能源的费用大约为15万—25万英镑/1000兆瓦日。到1980年此费用估计在美国会达到每天100万美元。

普通电厂更换一根管子的平均时间大约是100小时。而检修一台核蒸汽发生器的类似事故所需停产时间则可能长得多。这是因为核电厂布置紧凑且存在辐射场而难以接近的缘故。此外可能还有核安全问题，在重新发电以前也必须解决。因而，为了保证核蒸汽发生器的完整性和长期可靠运行，对它的要求比对普通锅炉要严格得多。这就要更详细地了解运行条件和给水水质是如何影响腐蚀过程的。

蒸汽发生器的腐蚀破损必然是设计、材料和介质联合作用所致。蒸汽发生器内受到迅速腐蚀并破损的面积，通常比它暴露在沸水介质中的总面积要小得多。一经查明，就可以重新进行设计（有时包括改变材料或加工方法，如焊接及随后的热处理）以消除这类薄弱环节。

经验业已表明，某些设计特点容易使锅炉产生腐蚀，因而是合不需要的，在普通锅炉设计中已作相应的改进。如缝隙、应力非常集中的部位以及管子的某些几何形状在液体的某些流动条件下会在受热表面上产生稳定的烧干区等，就是一些基本的不利因素。在许多核设计中对蒸汽发生器的几何因素限制很严格，这些几何因素又受到一回路冷却剂流量和传热特性的牵制。诸如气冷堆设计中的压紧弯头和水平管，以及压水堆中的无数缝隙这类几何因素，它们与减少沸腾条件下腐蚀敏感性的要求都是相违背的。已经采用耐

† 中央电力研究所，Leatherhead

腐蚀性更好的材料代替低碳钢,但这并不能完全弥补几何因素的缺陷,而且还会引起新的腐蚀破损类型。因此通过控制介质条件,也就是控制给水与炉水水质来抑制腐蚀就显得更加重要了。

当发生破损事故时,改进设计和更换材料是长久的解决办法。但这方面的研究和付诸实现可能要花相当多的时间,也许只能在“下一代”设计中实现。所以改进水质控制的方法受到注意,因为改变水化学条件比起改变锅炉基本设计来要快得多,也便宜得多。然而,传统的锅炉水化学控制(添加磷酸盐或其他碱性物质)是为了对付从冷却水或空气中进入的杂质。否则这些杂质就会在锅炉中产生硬水垢或酸腐蚀。如果锅炉设计中不允许采用这些传统的化学方法,那么锅炉必定更容易受到杂质的污染,因此必须采取极为可靠的措施来防止杂质进入锅炉。这样,蒸汽发生器的完整性和使用效率就取决于给水控制。反过来,如果能够达到所要求的水质指标,并且满足监测和部件可靠性方面的要求,那么在锅炉设计中就会有较大的灵活性。不论是普通直流锅炉,还是直流核蒸汽发生器,都立足于严格的给水控制基础上。

降低给水中的杂质允许含量,可以“抑制”锅炉的腐蚀,但是一般不可能定量地估计“抑制”的程度,也不可能保证任何变化对锅炉其他部位或者蒸汽回路中的其他部件没有不利的影响。由于某些原因,尽管进行了大量的长期的研究工作,这种不能令人满意的状况仍然继续存在。一个主要原因是,与金属表面接触并使金属加速腐蚀的局部水质条件相当复杂,而且局部水质与平均水质之间的关系也相当复杂。它们与局部的几何因素、沸腾形式、温度梯度和腐蚀反应产生的化学变化,以及水的平均成分有关。与形成局部水质有关的不确定因素,使得人们难以选择适当的实验室规模的试验,而且也难以将其结果应用到实际的设计准则中或者给水规范中。

为了说明控制给水水质的重要性及它在抑制锅炉腐蚀上的局限性,下面将结合核蒸汽发生器腐蚀破损的事例,讨论平均水质、局部介质条件与腐蚀破损之间的关系。

二、平均含盐量的控制

水中含盐量的增加都会加速锅炉和汽轮机钢材的均匀腐蚀与应力腐蚀。腐蚀破损程度取决于下列因素:材料、材料的冶金状态、应力场、温度、水中杂质的浓度及其成分、浓缩溶液与金属表面接触的面积和接触的时间,以及应力和介质中可能产生的振荡频率和波形。最近关于沸腾时盐的浓缩机理有过述评¹。总的来说,降低水中的平均含盐量就可减少浓缩溶液的总量和局部的盐浓度,同时也减少金属与浓缩溶液接触的面积和接触的时间。减少的程度取决于沸腾形式和该盐的分配系数。关于“沸腾形式”如何影响盐的浓缩程度可以得出如下重要的概括。沸腾溶液所达到的高出纯水沸点的温升规定了溶质所能达到的最大总浓度。这是从沸点升高方程得出的结果。根据热通量和流体流量参数可以估算出烧干区或在某个多孔性沉积物内的温升。此温升给出所能达到的最大溶质浓度。它指出在上述沸腾工况下,当有腐蚀性盐类进入炉水时,管子容易腐蚀的程度,这个指示值比单独用热通量作指示值要好得多。在确定某种沸腾形式的腐蚀倾向性时,另一个必需的重要参数是沸腾形式的稳定性,烧干边界振荡的范围和频率。现正在研究解决这个问题的方法⁽²⁾。

Mann对一个振荡烧干的实例作了分析⁽⁸⁾。由此可证明给水或炉水的平均浓度在控制沸腾形成的浓缩溶液的浓度和接触时间方面的重要性。他采用了各种合理的近似,解出了蒸发、扩散和传导的有关方程,估算出最大浓度 C_T 和这段时间的平均浓度 $\bar{C}$ 。

$$\bar{C} = T^{-1} \int_0^T C dt \quad (1)$$

这里 T 是管子暴露在水溶液中的总时间。此积分值是在假定腐蚀破损发生在腐蚀速率与浓度成比例的情况下得出的。已表明,在金属的瞬变温度控制着热回复过程的情况下有

$$C_T \propto q \sqrt{C_0/K} \quad (2)$$

$$\text{和} \quad \bar{C} \propto q C_0^{3/2} K^{-3/2} \quad (3)$$

如果膜很薄($d < 0.1$ 毫米),则与膜厚无关。如果蒸发过程受外部热通量控制,那么 C_T 和 $\bar{C}$ 两个值与 C_0 和 K 的关系仍相同,但它们随 $\sqrt{qd}$ (即热通量与初始膜厚乘积的平方根)而变化。图1示出最大浓度和每次脉动的暴露时间 t_2 随给水平均浓度 C_0 和每两次脉动之间管子的温升 θ 的变化情况(h 是金属和蒸汽之间的传热系数)。此分析表明,由于出现这一类型的烧干情况,就有理由要求把平均含盐量从ppm降到ppb的范围。同样通过其他蒸发情况(如湿润范围的脉动情况和水滴碰撞情况)进行分析^(4, 5),也可以看出,在无法避免烧干的部位,例如在直流蒸汽发生器上,如果给水中平均含盐量下降到1—10ppb之内,那么浓缩溶液的浓度和在金属表面存留的时间会大大减少。

多孔沉积物内的含盐量在所有次临界锅炉设计中都是令人关心的问题。有些工作人员已经研制出一些稳态模型⁽⁶⁻⁹⁾。这些模型以最简单的形式给出浓度因子的表达式:

$$C_T = \exp \frac{qs}{\alpha \rho_w LD} \quad (4)$$

式中 C_T ——最大浓度与容积平均浓度之比;

s ——沉积厚度;

q ——热通量;

D ——盐在水中的扩散系数;

L ——潜热;

α ——沉积物的孔隙度;

ρ_w ——水的比重。

一个与时间有关的模型已由Mann得出⁽¹⁰⁾。他的模型也计算出必定存在于整个溶液和多孔沉积物底部之间的浓度梯度的状况。利用这一模型有可能计算出达到给定的浓度因子所要求的沉积厚度,以及达到平衡值所需的时间(这个时间是随热通量变化的)。表1列出 s 和 t_{90} 的数据, t_{90} 是压力为63巴时达到稳态值的90%所需的时间(与液体接触的表面份额为0.5, $D = 1.3 \times 10^{-8}$ 米²/秒)。当蒸汽溶解度和蒸汽携带忽略不计时, C_T 值是最大值。

表1 不同浓度因子下的沉积厚度与达到稳态值90%所需的时间

热 通 量, 瓦/米 ²	$C_f=10^3$		$C_f=10^4$		$C_f=10^5$	
	s, 微米	t_{90}	s, 微米	t_{90}	s, 微米	t_{90}
3×10^4	1750	3.1时	2300	31时	3500	3100时
1×10^5	520	0.28时	700	2.8时	1050	280时
3×10^5	175	110秒	230	0.31时	350	31时
6×10^5	87	28秒	120	280秒	175	7.9时

可以看出,即使有较厚的沉积层和较高的热通量,若要达到很高的浓度因子(10^5),仍然需要比较长的浓缩时间,但是较低的浓度因子(10^3)在很短时间内就可以迅速达到。

三、成分控制

1. 氧化物溶解度

由于均匀腐蚀速率主要取决于金属氧化物的完整性,因此可以根据金属表面上的电解液成分、氧浓度和流速对氧化物溶解度和溶解速率的影响来推论这些参数的作用。

铁素体钢的均匀腐蚀随溶液的 pH 值变化,在酸性和强碱性溶液中急剧加速(图2)。腐蚀破损在氢氧化钠浓度为 10^{-5} 到1摩尔范围内是不敏感的,而对于酸则浓度在 10^{-5} 到 10^{-3} 摩尔范围内是不敏感的。这说明为什么在循环锅炉中一直用碱来缓冲由给水带入的酸。同时也搞清楚了,如果在长期浓缩过程中锅炉内会产生很高的NaOH浓度,那么添加碱是无用的。腐蚀与pH值的关系随合金成分而异,因为保护性氧化膜的成分有变化(见图3)。

腐蚀速率与时间的关系也随溶液成分而改变。在低浓度范围内,速率是由随时间而递增的氧化膜中的扩散来控制的。如果扩散速率只取决于氧化膜厚度,就得到抛物线速率定律。如果由于钢中少量合金元素富集而减少了固态扩散过程,或者因孔隙阻塞而降低了膜的

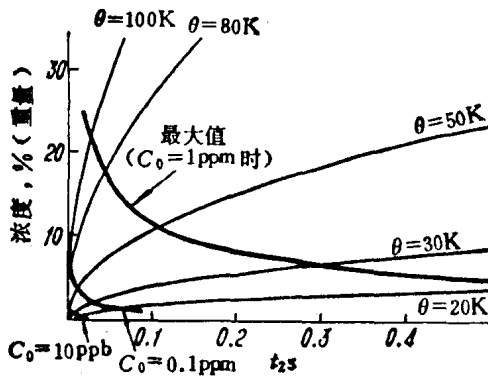


图1 蒸汽膜中的浓度在不同 C_0 和 θ 值下随时间的变化(适用于 $h^2 dq < 0.056$ 和 $d = 1$ 毫米的情况)

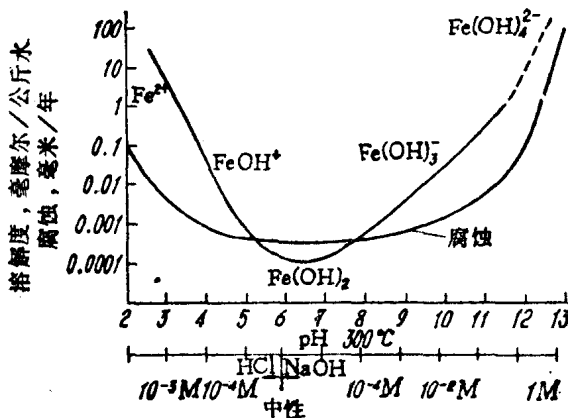


图2 低碳钢腐蚀与磁性氧化铁溶解度的关系

穿透性等等，那么速率就遵循立方或对数定律。在较高浓度下，当保护膜厚度不再继续增长时，腐蚀速率与时间呈线性关系。因此可以用下面的通式表达pH（或OH⁻离子浓度）、时间和腐蚀速率之间的关系：

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2/\bar{C} + \alpha_3\bar{C}}{\sqrt{t}} + \frac{\alpha_4}{\bar{C}} + \alpha_5\bar{C} + \frac{\alpha_6}{\bar{C}^2} + \alpha_7\bar{C}^2 + \dots \quad (5)$$

式中 α_n 为常数， $\bar{C}$ 是溶液中H⁺或OH⁻离子浓度。

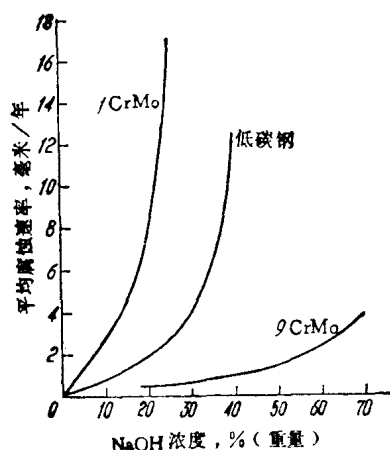


图3 350°C下平均腐蚀速率与NaOH浓度的关系

2. 流速

高流速会增加氧化物溶解速率，导致很高的腐蚀速率。在这类腐蚀和磨蚀作用下看不出基体金属有形变，因而可以同凹坑或冲刷损伤区别开来。因为氧化物进入水中的质量迁移系数与局部流量扰动有关，所以对于流速的依赖关系是复杂的。这种扰动随着管子的几何形状、蒸汽品质和平均流速而变化。在许多Magnox型核电站上已发生过腐蚀和磨蚀损伤。这些电站的平均流速要比产生单相磨蚀(single phase erosion)所需的流速低得多。出现这些损伤是由于弯管未经热处理而且蒸汽品质低劣，人们相信汽泡逸

出引起的局部扰动也是一个影响因素。解决这类问题的方案不外两种：把材料从低碳钢

改为1Cr $\frac{1}{2}$ Mo低合金钢，或者降低流速。腐蚀速率取决于溶液的pH值。Berge和

Paul⁽¹⁾最近建议在Saint Laurent电厂由氨处理改为用吗啡处理，以便增加在腐蚀损伤部位附近的炉水pH值。

3. 氧化物体积

氧化物的体积比金属的原始体积大。氧化物与钢的原始体积比就是Pilling-Bedworth比。对磁性氧化铁来讲，此值大约等于2。氧化膜经常是双层的：内层是无应力的微孔层，其体积等于金属的原始体积；外层是由内层扩散出来的过剩铁沉积而成的。合金钢的氧化膜内层富集溶解度低的铬尖晶石。外层膜是微晶粒结构，很容易被溶解作用、高流速水的机械冲刷，或者蒸汽发生器正常运行中产生的应力循环所除掉。由腐蚀导致的体积膨胀曾引起了一些压水堆蒸汽发生器的十分严重的破损⁽²⁾。管子穿过厚0.75英寸的低碳钢支持板上的圆孔。这种腐蚀就是所说的凹痕（“denting”）。这是由于腐蚀介质和生成的腐蚀产物在管子与支承板之间的环形缝隙处浓集所致。支承板材料使管子塑性变形（产生凹痕），并使支承管板扭曲变形。受完全约束的管板，产生凹

痕的条件可以用下式表达:

$$X < (\text{PBR}_1 - 1) \int_0^T \frac{\partial \eta_1}{\partial t} dt + (\text{PBR}_2 - 1) \int_0^T \frac{\partial \eta_2}{\partial t} dt + \int_0^T \frac{\partial \omega}{\partial t} dt \quad (6)$$

式中 X 是管子与支承板间的环形间隙; PBR_1 和 PBR_2 分别是管子和支承板材料与它们的腐蚀产物的Pilling-Bedworth比; $\partial \eta_1 / \partial t$ 和 $\partial \eta_2 / \partial t$ 分别是管材和板材的腐蚀速率; T 是总时间; $\partial \omega / \partial t$ 是腐蚀产物迁移到腐蚀部位的净速率。假如氧化膜的溶解比沉积要快,则此值为负。一旦达到凹痕条件,那么缝隙的膨胀速率(可以和凹痕损伤与支承板变形的速率发生关系)由下式确定:

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial t} (\text{PBR}_1 - 1) + \frac{\partial \eta_2}{\partial t} (\text{PBR}_2 - 1) + \frac{\partial \omega}{\partial t} \quad (7)$$

可以看出,才防止凹痕产生,必须使氧化膜的溶解速率及限制在某点的沉积,都能够防止或减缓凹痕腐蚀。

这时
$$-\frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{\partial \eta_1}{\partial t} (\text{PBR}_1 - 1) + \frac{\partial \eta_2}{\partial t} (\text{PBR}_2 - 1) \quad (8)$$

预计 $\partial \eta_2 / \partial t$ 比 $\partial \eta_1 / \partial t$ 小很多,且 PBR_1 接近于2,所以方程式(6)、(7)、(8)近似等于

$$X < \int_0^T \frac{\partial \eta_1}{\partial t} dt + \int_0^T \frac{\partial \omega}{\partial t} dt \quad (9)$$

$$\text{缝隙长大速率} = \frac{\partial \eta_1}{\partial t} + \frac{\partial \omega}{\partial t} \quad (10)$$

当
$$-\frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{\partial \eta_1}{\partial t} \quad \text{时} \quad (11)$$

长大速率为零。

环形间隙 X 值在175微米到375微米之间变化。还没有电厂数据作依据来估计正常运行条件下的 $\partial \eta_1 / \partial t$,但是低碳钢管在全挥发处理和苛性处理的普通电厂炉水中的平均腐蚀量为15—20微米/年。如果把净沉积速率看作零,则发现运行8年到25年后可能被磁性氧化铁填满。很清楚,此类设计不允许有0.1—1毫米/年的腐蚀速率,但是在酸性浓氯化物溶液中,在很短的时间内就可以达到这一腐蚀速率(图2)。

某些特定的离子会对保护膜产生深刻的影响。如果这些离子的浓度足以产生一种比氧化物稳定但保护性却低得多的铁化合物,则腐蚀速率将增加。例如,在相等的当量碱度下,氢氧化锂的腐蚀性比氢氧化钠大,而在相同的pH下,磷酸盐和硫酸盐的酸性溶液要比HCl的腐蚀性大得多。

4. 应力腐蚀

应力腐蚀敏感性大多是由材料种类、总的应力水平和应变速率、热处理(可能引起

金属中局部的实际成分差异), 以及水溶液的水质情况决定的。很浓的酸性氯化物溶液和硫酸盐溶液或氢氧化钠溶液可能引起300系列不锈钢(特别是存在应力和处于敏化状态时)的迅速破损。从图4看, 高镍合金一般具有较高的抗应力腐蚀破裂的性能, 但也会发生破裂。应力腐蚀破裂的起始和扩展对于改变金属溶解速率与再钝化速率之间的平衡极为敏感^[12]。这反映出应力腐蚀破裂与试样电位之间的密切关系(图5)。特定的离子对(均匀)腐蚀速率只有轻微的影响, 但对应力腐蚀却可以有显著的作用。例如, 在0.4摩尔NaOH溶液中添加0.1摩尔的Na₂SO₄可以防止316不锈钢发生极为迅速的应力腐蚀^[1]。对于冷作硬化并经敏化处理的9CrMo钢在各种碱性的混合电解液中的应力腐蚀破裂进行的研究表明, 用硅酸钠饱和的氢氧化钠溶液腐蚀性最大。添加硫酸钠几乎没有作用, 但添加0.5摩尔氯化钠却明显降低破裂速率。材料的静电

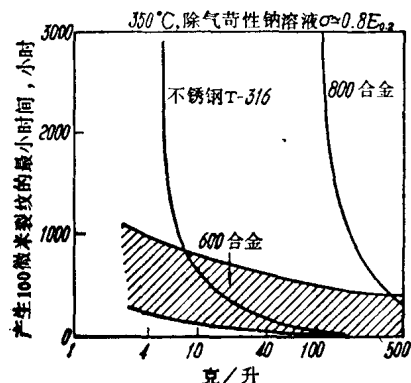


图4 600合金、800合金和T-316
不锈钢在苛性溶液中抗应力
腐蚀破裂的性能比较^[13]

位随各种不同的添加剂发生明显的变化(大概是因为这些添加剂对均匀腐蚀有影响)。在这些混合溶液中发生的应力腐蚀破裂与在外电位控制下NaOH溶液中的行为是一致的。

暴露时间对应力腐蚀的倾向性, 特别是对裂纹起始时间的影响, 可能主要与水的沸腾状态是否起着有害作用有关。如果敏化材料的表面间断地暴露在某一腐蚀溶液中, 而且暴露时间与裂纹起始时间(这是在连续试验中测定的)相比是很短的, 那么, 当间断暴露的累计时间等于裂纹起始时间时, 材料是发生破裂, 还是永远不破裂? 答案要看这种材料对化学介质变化的适应性以及这些变化的可逆性。关于这个问题可以从金属电位随时间变化的数据中得到某些说明。由这方面的研究工作也可以看出在较缓和介质中进行的预氧化处理对于材料在腐蚀介质中的破裂敏感性的影响。图6示出试样浸入NaOH溶液以后, 静

电位随时间变化的情况。因为金属是导体, 所以任何一点的金属电位都由整个暴露面积上发生的腐蚀过程来控制。如果材料暴露在腐蚀介质中的面积很小, 而其周围是腐蚀性较小的电导液, 那么其结果与材料完全浸入腐蚀介质的情况不同。

由此可见, 从暴露时间和暴露面积的因素来分析, 预料浓腐蚀溶液的微滴在高温管

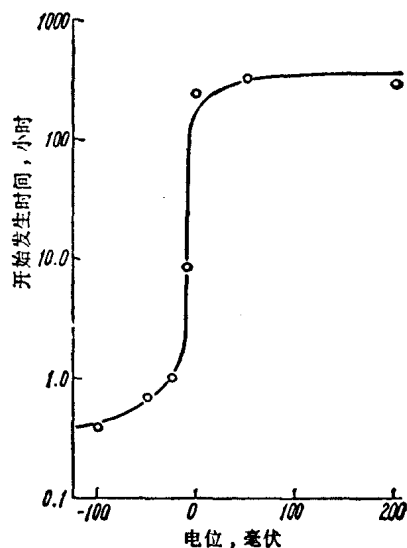


图5 316型不锈钢在300°C, 4M NaOH
溶液中开始发生应力腐蚀破裂的
时间随电位的变化(按照Newman
的数据)

壁上作用几秒钟不会引起损伤，但是在较长期的全部浸泡试验中则会产生这种损伤。虽然还不能定量地确定暴露面积和暴露时间的影响，但有理由认为，在腐蚀介质中暴露

的面积越小，停留的时间越短，那么应力腐蚀就越接近于在纯水中的情况，而不同于在局部的浓缩溶液中的情况。这就进一步促使人们尽可能降低给水中的杂质含量。

四、不溶性盐类

当多组分溶液蒸发而浓缩时，各组分间的比例可能有变化⁽¹⁾。溶解度最小的盐类从浓溶液中选择性的沉积能够极大地改变溶液的局部成分。如果沉积的固体与被溶解材料的成分完全一样，而且固态没有不利影响，那么这种沉积就起到有益的缓冲作用。这正是炉水的同

成分磷酸盐处理所期望的。这在低温锅炉中是相当满意的，但在高温锅炉中因为不存在真正的固液同成分条件，所以没有效果。举例来说，沉积的磷酸盐(M_3PO_4)能够缩合成焦磷酸盐($M_4P_2O_7$)，并释出氢氧化钠。在更高的温度下，溶液浓缩后，分离出来的可能不是一个固体而是一种不溶混的液体⁽¹⁶⁾，这种高度浓缩的流动液体将严重腐蚀铁基和镍基合金。当有氧化铁同时析出，或者在该系统中含有二价或三价铁离子时，从惰性容器内的溶液中析出的固相可能是不稳定的。例如硫酸盐在有铁的情况下可以还原为硫化物，因而大大促进了氧化膜的破裂和腐蚀侵蚀。

在某种水化学处理制度下沉积的固体残渣，还会影响随后的水化学处理制度下的局部化学条件，有时导致破坏性的结果。举例来说，在压水堆用磷酸盐处理时形成的铁和镍的焦磷酸盐残渣，在改用全挥发处理(AVT)后，它实际上起增加产生“凹痕”速率

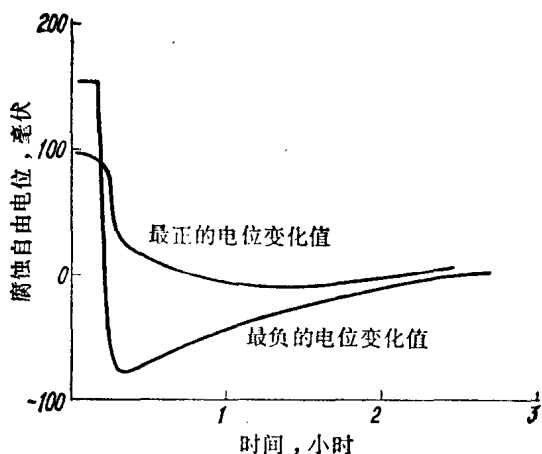


图6 316型不锈钢在300°C, 4 M NaOH中腐蚀自由电位随时间的变化 (按照John和Newman)

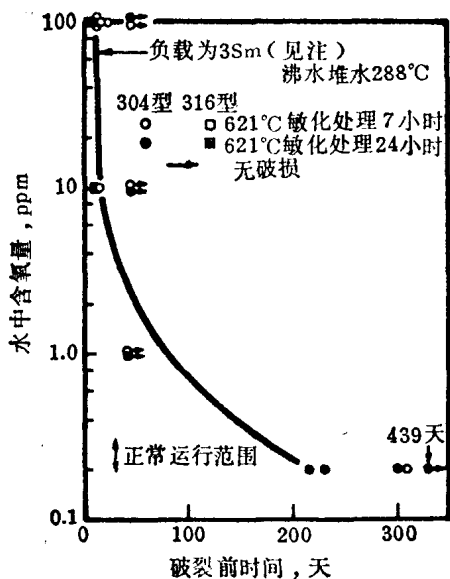
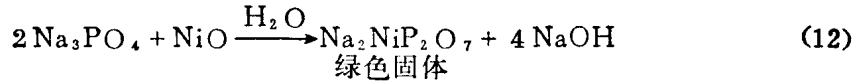


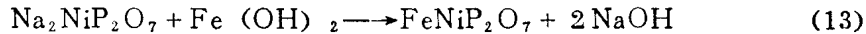
图7 溶解氧对经敏化处理不锈钢试样在288°C水中, 在3 Sm*应力条件下发生破裂的时间的影响⁽¹⁹⁾

*Sm——为该工作温度下的最大许用设计应力;
3 Sm——即三倍于Sm的应力。——译者注

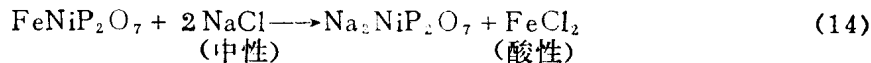
的作用⁽¹²⁾。这是因为这些残渣能与浓集在缝隙处的较为缓和的中性氯化物相互作用，生成酸性镍和铁的氯化物，它们对于低碳钢管板材料有很大的腐蚀性。其过程是：用磷酸盐处理时，



改变成全挥发处理后，从混合的焦磷酸盐中浸出氢氧化钠，得到铁和镍的焦磷酸盐：



用全挥发处理，并有NaCl杂质混入时：



当然，反应生成物不一定正好是上面写的那些。

沉积的盐类起着类似“粘合剂”的作用，同时也增加了腐蚀产物积累，因而增加受热表面上盐份的浓度。沉积物也会降低汽轮机叶片效率。这就是汽轮机运行工况下必须使蒸汽中的硅含量降低到溶解度以下的原因。

五、氧的控制

氧化膜稳定性及其化学成分是随溶液的氧化还原性质而变化的。在有氧存在时，三氧化二铁比磁性氧化铁更加稳定。三氧化二铁的溶解度比磁性氧化铁要低得多，且可以生成很好的钝化膜。靠氧的钝化作用抑制腐蚀或腐蚀产物释放的问题在于钢表面上氧浓度不均匀(比如，在沉积物底下和缝隙内氧的浓度较小)。如果溶液具有足够大的电导率，那么这个氧浓差池很快在阳极(贫氧区)产生酸性的二价铁盐⁽¹⁷⁾。溶解氧也能促进敏化合金在纯水中发生应力腐蚀^(18, 19)(见图7)。靠氧的钝化来减少腐蚀产物积累的给水控制方法已经由Freier制订出来⁽²⁰⁾。此方法现用于莫斯科直流超临界装置。为了防止氧浓差池的扩展，必须保持氧在所有表面上的循环流通，并且应当限制溶液的电导率。

辐射分解一般形成氧化性的水质条件，除非在一回路中有氢的超压(如压水堆)，或有过剩的氨(如CANDU型堆)存在。在SGHWR反应堆和沸水堆中形成中性的氧化性水质。在压水堆上已经遇到了很严重的管子破裂问题。研究结果表明^(21, 22)，这些问题与材料、制造方法、总应力和氢浓度有关。沸水堆管子破裂研究计划主要是研究耐氧化性水腐蚀的材料组合和制造方法。然而，对于电厂的研究分析已经表明⁽²³⁾，控制送水流量和排污能够显著降低蒸汽发生器水中的氧和过氧化氢浓度。由图8可看出在Vermont Yankee电厂氧和过氧化氢随温度与时间的变化情况。

六、腐蚀产物

腐蚀产物导致多孔性沉积物的形成、热效率和汽轮机叶片效率的降低，以及表面摩擦系数的增加，因而使蒸汽发生器的水力特性恶化。以上这些就是应当控制腐蚀产物进入无放射性回路的主要原因。

对于大多数情况,可以认为沸腾的传热表面上的沉积物与溶液中材料的浓度和蒸发速率成比例。可得出沉积物与热通量成线性关系,然而某些情况下也会出现高次方程的关系。释放速率与沉积物性质、沉积量和液体流速有关。在某些时候,当沉积速率等于释放速率时,可以达到恒定的沉积厚度。恒定的沉积厚度与许多因素有关,但是如果在开始形成沉积物时,其内部发生某些化学反应,那么这个厚度要大很多。这类反应有:脱水、缩合(比如磷酸盐缩合成焦磷酸盐)、还原($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$)和氧化($\text{Fe II} \rightarrow \text{Fe III}$)等。

给水管系和凝汽器当然是造成污染的一个重要的潜在因素。采用过滤的方法可以大量减少固体颗粒的数量,用添加氧或挥发性碱类来控制水化学能够减轻腐蚀与溶解。选材也很重要,特别是所用材料的组合搭配。氨对铜合金的腐蚀限制了水中氨的浓度。能够添加的氨量要低于使铁素体钢中铁的释放减到最小所必需的量。溶解铜能与磁性氧化铁沉积物结合在一起,从而大大增加了沉积层厚度和热阻⁽²⁴⁾。不论用机械方法或化学清洗方法都很难去除这类沉积物。铜的氧化物的溶解度随水温的增加而迅速增加,但随液体密度的增加而下降^(25, 26)。在铜镍合金高温给水加热器中生成的氧化铜使直流高压电厂的汽轮机上产生大量沉积,在超临界电厂中尤其是这样。净化工厂的出水端部件上不采用含铜合金,就能排除许多沉积问题,且简化了给水控制。

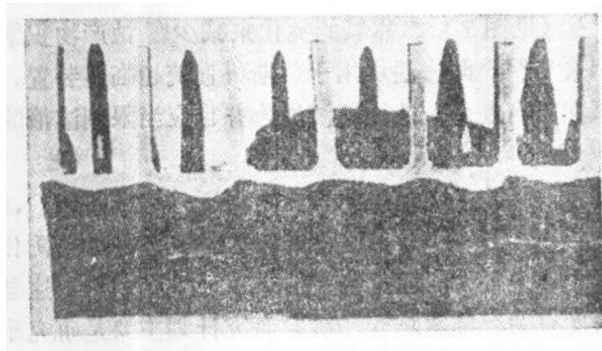


图9 Magnox电站管子水平长度上的苛性腐蚀

在直流系统中,因为蒸发装置的后面不设蒸汽分离器或排污装置,所以限制得更加严格。在再循环式Magnox电站Hinkley A和直流式压水堆电厂Rancho Seco的叶轮上出现了很严重的应力腐蚀破裂。Hinkley A电站发生事故以后,对大量同类型的汽轮机做了检查,发现与湿蒸汽接触的大部分叶轮上有裂纹。实验研究表明,这种叶轮材料在纯水中的应力腐蚀速率可达到 10^{-7} 米/秒。

在稀NaOH溶液(浓度直到4%)中裂纹长大速率可能小于在纯水中的速率,但在

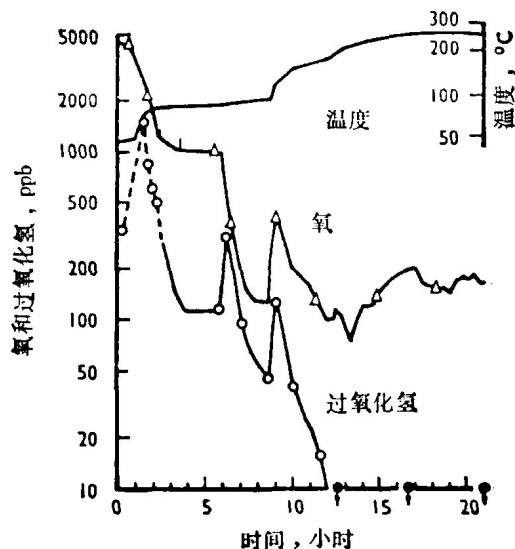


图8 Vermont Yankee启动期间氧和过氧化氢的含量⁽²³⁾

七、汽轮机

为了保证汽轮机的完整性和效率,要求严格限制蒸汽发生器的水

35%的NaOH溶液中长大速率增至 10^{-5} 米/秒。关于电厂腐蚀破裂事故的一份调查报告指出,蒸汽纯度是高的,而且与蒸汽纯度或炉水水质控制方面的差别无关。所观察到的损坏情况与纯水中的或湿蒸汽中的破裂一致。取消叶轮上的键槽,以消除应力集中的部位,就解决了Hinkley的问题。

Romcho Seco压水堆电厂在运行大约150小时后塔形件(Steeple)发生破裂,致使叶片脱落。有相当的把握证明碱盐沉积在叶片和塔形件之间的缝隙内。事故之后该电厂换上了新的转子,且实行了更加严格的水化学控制,运行一年多未发现破裂⁽²⁷⁾。很清楚,为了防止介质对汽轮机部件的加速腐蚀,必须保持给水化学控制。但是汽轮机对破裂的敏感性和给水化学控制对防止事故的能力仍取决于设计和材料。

八、给水制度的选择

希望尽可能降低给水中的含盐量。如果含盐量低于10ppb左右,可以看到,对多数蒸发装置来说局部浓度都将显著下降,管子暴露在浓溶液中的面积和接触时间也都将显著减少。有些情况下暴露的面积和接触时间都很少,因此不能根据材料在浓溶液中长期浸泡试验的结果来断定腐蚀损坏的程度。

腐蚀损伤将取决于给水中各种离子间的比例,及其在蒸发和沉积过程中的变化。在总浓度相同时,酸溶液的腐蚀性一般要比碱溶液大得多。

只降低给水中总的含盐量,还不能最大限度地减少给水管系中腐蚀产物的积累。在添加挥发性碱类控制pH的同时,需要加联氨除氧或者加氧达到钝化。在Magnox、AGR、CFR和PWR的蒸汽发生器中以添加联氨除氧为佳,因为盐份进入和失水所造成的危害不太大。

氧化性水质比还原性水质能更有效地减少腐蚀产物的转移。若采用全流量凝结水净化方式来控制总盐份,那么取消联氨和氨就具有明显的优越性。当含盐量很低时,在不发生盐浓集和缺氧的情况下,如果能够保持水的循环且材料对应力腐蚀破裂不十分敏感,则加氧的化学控制是令人满意的。如果优先考虑抑制腐蚀产物释放及其在回路中的转移,那么氧的钝化作用就比还原性水质有明显的优点,但是这时要求简化水回路结构且不存在缝隙,材料制造要按照高标准,并要控制盐类和CO₂的进入。

在直流循环系统中,腐蚀产物转移的减少、大量氨的处理问题,以及汽轮机内较高的氮放射性可能成为首先要考虑的因素,可是这类系统的去污会比CANDU型堆的高氨系统更加困难⁽²⁸⁾。

不论是全挥发处理或中性氧化性水处理,对防止酸性盐类侵入或不产生酸性点腐蚀都起不到缓冲作用。只有一丝不苟地坚持技术条件,严防盐类进入,“零固体”处理方法才是有效的。对于凝结水净化方法可能带来的杂质,以及氨溶液中的杂质都必须加以考虑。在给水大量污染情况下,必须要有自动补充炉水(蒸汽发生器水)的可靠措施。ppb数量级的盐类分析方法即使不是必需的,也还是希望具备的。防腐措施不完善所付出的代价是由蒸汽发生器易破损的程度(脆弱性)和处理腐蚀事故的费用决定的。在这次会议上的第2、19和52篇报告中讨论了AGR给水管系设计意图、仪表、凝结水净化及化学监督方面的问题。

对许多蒸汽发生器的设计来说, 不应当轻易放弃固体碱处理方案。在否定碱化学处理之前, 首先应考虑改变水流方式, 更换选用的材料及其热处理。在早期的英国 Magnox 电站上, 机制散热管烧干而产生应力腐蚀破坏。蒸汽发生器水是用碱处理的, 且腐蚀类型在很大程度上取决于碱的浓度。不过, 通过调节流量防止烧干, 并对机制管进行热处理以减少管内孔的残余应力, 使这个问题已经得到解决。另一座用碱处理的 Magnox 电站上, 由于管子的水平段上存在稳定烧干而出现均匀碱腐蚀破坏 (图 9)。在重新调节蒸汽发生器的流量孔板而避免烧干之后, 解决了这个问题。

在蒸汽发生器中没有必要也不希望保持过剩的碱。有些普通锅炉和核蒸汽发生器在正常运行时采用全挥发处理, 只有凝汽器泄漏造成污染时, 给水中才加碱 (磷酸盐)。当止住泄漏后, 即停止加碱, 而且锅炉要进行排污以除去过剩碱和积累的盐杂质。这种处理方式不限于再循环蒸汽发生器。在英国中央电力局 (CEGB) 的直流式 Magnox 电站上, 当凝汽器出现少量泄漏时, 即采用浓度 10 微克/公斤, Na/PO_4 比值为 2.4 的磷酸盐处理⁽²⁰⁾。

九、空载化学控制

在试车、启动、备用、停堆、人员接近和暂停使用期间, 如果缺乏防腐措施, 就会失去正常运行期间严格控制水质收到的成效。在中性氧化性水质的情况下, 特别是回路中有铁素体钢部件时, 要求除 CO_2 和除盐, 并且保持水的循环。在还原性水质情况下, 必须排除氧和离子杂质, 以避免点腐蚀。但这些规定经常与维修和检验时的要求相抵触。例如, 在压水堆检修时, 必须打开容器顶盖, 为了降低辐射水平, 同时容器又必须部分充水。当电厂投入运行时, 就可能在现场做出改进, 沸水堆的启动便是一例。但不得不令人得出这样的结论: 就是在设计阶段对蒸汽发生器空载工况下的防腐和水质控制注意得不够。以下是一些产生腐蚀的典型实例: 在无法进行排水的蒸汽发生器上, 不能采用干燥贮存的方案, 运行过程中盐的浓缩和沉积使蒸汽发生器水污染, 然而没有足够的纯水来更换这些污水; 排除空气的设备不足; 循环不充分, 以及空载工况下没有监测水质的方法。

十、结 论

降低给水含盐量可以减少溶液由于蒸发而形成的局部浓缩度, 同时减少材料暴露在这种浓缩溶液中的面积和时间。于是因盐份而加速腐蚀破损的危害性大为减少。

选择中性氧化水质处理制度, 还是采用联氨加上挥发性碱处理制度, 主要要看下述措施能否消除盐类进入及由此所造成的局部腐蚀破损的危险性。这个措施就是尽量减少腐蚀产物的转移和化学药剂的处理量。

不应轻易否定添加固体碱的处理制度, 因为它可以在有酸性盐进入时起到“缓冲”的作用。采用“零固体”处理时, 蒸汽发生器的使用效率和完整性取决于给水管线各部件的可靠性, 以及保持高纯水所需要的仪表化程度。在放弃固体碱处理制度 (在此制度下蒸汽发生器破损的倾向性很大) 之前, 首先应考虑改变水流方式、可选用的材料及加工方法。

假定蒸汽发生器和汽轮机的设计方案对于碱性盐进入不敏感,那么在水质控制和排污系统的研究中,可以把全挥发处理的优点和添加固体碱具有的保护作用结合起来。当发生给水“酸性”事故时,这些系统就会自动起作用。

空载工况下的水质控制方法应当在设计阶段就特别予以注意。

参 考 文 献

- (1) GARNSEY R., B.N.E.S. Conference on Ferritic Materials for Fast Reactor Steam Generators, London 1977.
- (2) FISHER S. A., and Yu S. K. W., Int. J. Multiphase Flow, 1, 771—791, 1973.
- (3) MANN G. M. W., C. E. G. B., C. E. R. L. Note RD/L/N 42/77.
- (4) GARDNER G. C., C. E. G. B., C. E. R. L. Note RD/L/N 130/71.
- (5) GARDNER G. C., Int. J. Multiphase Flow, 2, 213, 1975.
- (6) MANN G. M. W., C. E. G. B., C. E. R. L. Note RD/L/N 125/69, 1969.
- (7) COLLIER J. G., and KENNEDY T. D. A., U.K.A.E.A. Report A.E. R.E. -R 7203, 1972.
- (8) COHEN P., Westinghouse Report WARD-5836, 1972.
- (9) COHEN P., A.I.Ch.E. Symposium No 138, 70, 71-80, 1975.
- (10) MANN G. M. W., C. E. G. B., C. E. R. L. Note RD/L/N 124/75, 1975.
- (11) BERGE Ph and SAINT PAUL P., Electricite de France, RePort HC PVD, 389 MAT/T.42.
- (12) MALINOWSKI D., and FLETCHER W. D., A.N.S. Trans. Annual Meeting, N.Y., 26 425, 1977.
- (13) BERGE Ph and DONATI, Paper 1, INCO Conference, Lucerne, 1977.
- (14) SUTCLIFFE J. M., FESSLER R. R., BOYD W. K., and PARKINS R. N., Corrosion, 28, (8), 313, 1972.
- (15) BIGNOLD G. J., B.N.E.S. Conference on Ferritic Materials for Fast Reactor Steam Generators, London, 1977.
- (16) LROADBENT D., LEWIS G. G. and WHETTON E. A. M., Paper 8 to this conference, 1977.
- (17) ASHFORD J. H., GARNSEY R., and MANN G. M. W., Corrosion Science, 14, 515, 1974.
- (18) CLARKE W. L., and GORDON G. M., Corrosion N.A.C.E., 29, (1), 1-12, 1973.
- (19) BERRY E. W., WHITE E. L., and BOYD W. K., Corrosion N.A.C.E., 29 (12), 451-468, 1973.
- (20) FREIER. V. G. B., -Speisewassertagung 1969 and 1970.
- (21) SMITH R. E., Amer. Power Conf. Chicago, Paper 3, 1977.
- (22) KLEPFER et al Investigation of Cause of Cracking in Austenitic Stainless steel Piping, Vol 1, General Electric Co, NEDO-21000-1, 1975.
- (23) PEARL W. L., KLASSEN W. R., and SAWOCHKA S. G., ANS Trans Annual Meeting, N.Y. 26 429, 1977.
- (24) GARLICK A., SUMERLING R., and SHIRES G. L., J. Br. Nucl. Energy Soc., 16 (1), 77-80, 1977.
- (25) HEARN B, HUNT M. R. and HAYWARD A., Journal of Chem. and Eng. Data 14, (4), 442, 1969.