

文章编号：0258-0926(2015)06-0141-04；doi: 10.13832/j.jnpe.2015.06.0141

秦山第二核电厂蒸汽发生器排污系统 除盐床氨化运行研究与实践

孙金娜

中核核电运行管理有限公司，浙江海盐，314300

摘要：以氨作为二回路 pH 调节剂的压水堆普遍采用高 pH 控制，以抑制二回路水汽系统的流体加速腐蚀 (FAC)；而提高 pH 会由于氨浓度的升高而使蒸汽发生器排污系统 (APG) 除盐床树脂使用周期缩短，引发废物增加、运行成本上升和工作量增加等问题。通过秦山第二核电厂 APG 除盐床的氨化运行试验，分析认为 APG 除盐床氨化运行是可行的，是缓解高 pH 和树脂周期缩短冲突的有效途径，并优先考虑 2 个除盐系列采用一列氨化和一列氢型运行方式。

关键词：氨化运行；蒸汽发生排污系统 (APG)；树脂；水质

中图分类号：TL353⁺.5 **文献标志码：**A

Research and Practice of Demineralizer Resin Ammonia-Saturated Operation in Steam Generator Blowdown System in Qinshan Phase II

Sun Jinna

CNNP Nuclear Power Operations Management Co. Ltd., Haiyan, Zhejiang, 314300, China

Abstract: In the pressurized water reactor which uses ammonia to adjust the feedwater pH, the high PH control method is usually used to inhibit the flow accelerated corrosion (FAC) in the secondary system. But the increasing Ammonia concentration will shorten the lifetime of the resin in the steam generator blowdown system demineralizer, which will lead to the increasing of waste, heavy loading, and operation cost. By the ammonia-saturated operation test of the resin in the steam generator blowdown system demineralizer in Qinshan phase II, we found that the ammonia-saturated operation is feasible; and it is an effective method to balance the demand of high PH value and the lifetime of demineralizer resin. And we prefer to use 2 demineralize systems together, one with ammonia-saturated operation and another one with hydrogen operation.

Key words: Ammonia-saturated operation, Steam generator blowdown system, Resin, Water quality

0 引言

蒸汽发生器排污系统 (APG) 主要作用是排出蒸汽发生器 (SG) 炉水内的高浓度杂质和部分腐蚀产物。在正常功率运行期间，秦山第二核电厂二回路凝结水精处理系统一般保持备用状态，此时 APG 承担着主要的二回路水质净化功能。该系统 2 个除盐序列由前置阳床和混床通过串联方式组成，共 4 个除盐床。机组正常功率运行期间，

系统保持连续运行状态，排污量约为给水流量的 1%，设计上采用氢型运行方式。

秦山第二核电厂二回路水汽系统结构材料以碳钢为主，二回路水质控制采用氨作为 pH 调节剂；pH 控制在 9.7~9.8，此时 SG 排污水的 pH 也将达到 9.6；APG 除盐床运行周期只有 45 d 左右。由于设计上不具备树脂再生功能，树脂失效后只能更换。为了解决高 pH 和树脂更换周期短

之间的冲突,APG 除盐床氨化运行成为首选的有效途径。

目前国内核电厂 APG 除盐床氨化运行的经验不多,因此对氨化运行进行可行性实验和研究,确定适合本电厂的运行方式,找到合适的 pH 控制与树脂更换频度就显得很有必要。

1 阳床及混床的氨化运行特点

APG 除盐床在氨穿透后,对于杂质离子,仍然具有一定的交换能力,这是氨化运行的基础。阳床在氢型运行时主要产物为 H_2O ,氨化运行时主要产物为 NH_4OH ,因其易水解,因此溶液中 NH_4^+ 浓度高,逆反应趋势较大,造成出水中 Na^+ 的含量升高,所以氨化运行出水水质没有氢型运行好。

APG 除盐系列在阳床氨穿透以后,其后的混床也会在短时间内穿透。氨化运行对混床的影响,主要表现在 NH_4OH 电离出大量的 OH^- ,使阴树脂离子交换反应逆向发生的概率增大,导致混床中吸附的杂质阴离子析出,影响混床出水水质。

阳床及混床的氨化运行的理论见文献[1]

2 氨化运行试验

秦山第二核电厂于 2009 年 6 月开始对 1/2 号机组的 APG 除盐床进行氨化运行试验,至 2012 年 6 月,1/2 号机组共进行阳床氨化运行 25 次,混床氨化运行 8 次。3 a 试验期间,在保证机组水质的前提下,尝试了各种可能的运行工况。

2.1 单列阳床氨化运行

在保证 SG 排污水质的前提下,秦山第二核电厂首先尝试将一列阳床氨化运行,并进行极限试验,即失效后仍然继续运行,以观察其对 SG 排污水质的影响。整个阳床运行周期达到 100 d 以上。

氨化运行期间数据显示,阳床出口 Na^+ 析出浓度的变化趋势,与 SG 排污水中氨浓度的变化一致。理论上,当 SG 排污水中氨浓度上升,既阳床入口氨浓度升高,将会导致式 2 的逆反应发生,从而使得阳床出口的 Na^+ 浓度上升。

但是,阳床出口 Na^+ 浓度的升高,并不会引起 SG 排污 Na^+ 浓度的大范围波动,即便阳床出口 Na^+ 达到 $1.4 \mu g/kg$ (此时该列阳床已失效),SG 排污水的 Na^+ 浓度也仅达到 $0.6 \mu g/kg$,小于世界

核运营者协会(WANO)指标中 Na^+ 浓度的限值 $0.8 \mu g/kg$ ^[2]。

单列阳床氨化运行的极限试验表明,一列阳床失效,而未及时更换,不会对 SG 排污的 Na^+ 产生很大的影响,这为后续的试验提供了一个良好的保障。

2.2 双列阳床氨化运行

双列阳床的氨化运行存在较多的影响因素,秦山第二核电厂 2 台机组只有 1 号机组在水质及运行允许的前提下,尝试性地进行了 2 次较长时间的双列阳床氨化运行。

图 1 汇总了双列阳床氨化运行时间 10 d 以上的 SG 排污 Na^+ 数据,以第 2 列阳床氨穿透,即两列阳床同时进行氨化运行为坐标 0 点,可以看出:当两列阳床同时氨化运行时,SG 排污的 Na^+ 基本都会有不同幅度的上升,而上升的多少,则取决于实际的水质状况。

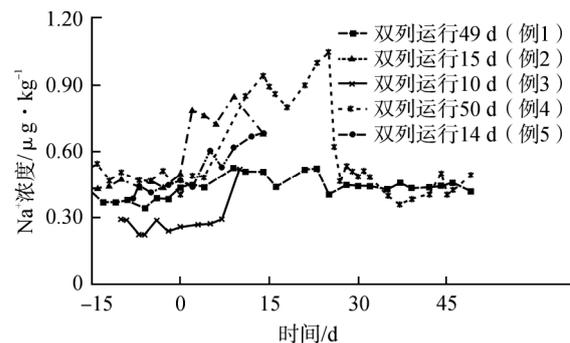


图 1 双列阳床氨化运行 SGNa⁺趋势图

Fig. 1 SG blowdown Sodium Trend for Operation of Two Ammonia-Saturated Cation Beds

图 1 中 Na^+ 上升最明显的是例 4,在 2 列混床已接近失效的前提下(均运行了 1 a 以上),两列阳床开始氨化运行,因此 SG 排污的 Na^+ 响应非常明显。而例 2 是在一列阳床进行极限试验的末期(已运行 100 d 以上),第 2 列阳床发生了氨穿透,因此 SG 排污的 Na^+ 响应也很快。

图 1 中例 1 的水质趋势亦表明,两列阳床同时氨化运行是可行的。其时两列阳床在很短的时间内相继氨穿透,两列混床均未失效,虽然引起 SG 排污 Na^+ 的轻微上升,但整体水质仍能够满足 WANO 化学指标 ($<0.8 \mu g/kg$) 的要求。

电厂实际运行情况复杂,SG 水质随机组运行状况波动,两列阳床同时氨化运行,存在较多影响因素。以保证机组水质为前提,电厂建议采

用单列阳床氨化运行的方式，即一列氢型、一列氨化的运行方式。

2.3 对 SG 排污 Na⁺的影响

试验期间单列阳床氨化运行阶段（不包括大小修启动，凝汽器泄漏期间的瞬态数据），各阳床氨化运行时间与 SG 排污 Na⁺的关系曲线如图 2 所示。可看出：

无论单列阳床氨化运行多长时间，SG 排污的 Na⁺均值不超过 0.6 μg/kg。

单列阳床氨化运行 60 d 内，SG 排污的 Na⁺均值一般可维持在 0.4 μg/kg 以下，最大值在 0.6 μg/kg 左右，均未超过 WANO 化学指标限值。

单列阳床氨化运行在 70~80 d 区间时，往往伴随另一列阳床的氨穿透、混床的失效、隔离 SG 排污更换树脂等工况，因此最大值可达到 1.2 μg/kg，造成短时数据超过 WANO 化学指标限值。

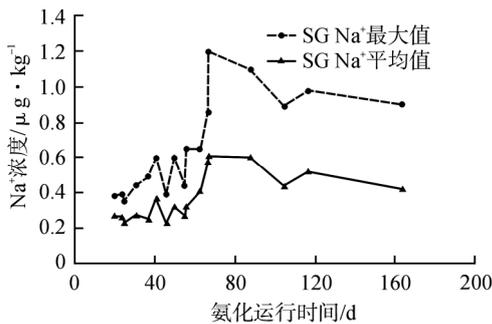


图 2 阳床氨化运行时间与 SG 排污 Na⁺浓度

Fig. 2 Operation Time of Ammonia-Saturated Cation Beds vs SG Blowdown Sodium Concentration

秦山第二核电厂实际运行时二回路给水 pH 控制在 9.70 左右，主给水氨浓度约 4.0 μg/kg，SG 排污的氨浓度约 2.0 μg/kg，APG 阳床的氢型运行周期在 50 d 左右。因此，采用 APG 阳床交替氨化运行的方式，单列阳床的氨化运行时间不会超过 70 d，完全可以保证 SG 排污的水质稳定在可允许范围内的。

2.4 对混床运行的影响

受 APG 阳床氨化运行的影响，APG 混床也会在短期内氨穿透。秦山第二核电厂 APG 混床在氢型运行期间，一般运行周期可达 700 d 以上。在进行氨化运行时，混床的运行周期明显缩短，一般在 400~600 d 之间。

阴树脂对阴离子的选择性如下： $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CHCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- >$

$\text{F}^- > \text{OH}^-$ 。因此，在核电厂，F⁻是最容易析出的杂质阴离子。

图 3 是秦山第二核电厂 1 台机组 APG 混床运行末期，混床后 F⁻浓度与 APG 阳床氨化运行的关系图。当前置阳床氢型运行（白色区域）时，APG 混床后 F⁻小于检测限（1.0 μg/kg），而当前置阳床氨穿透（灰色区域）时，APG 混床后会有明显的 F⁻析出，并且随运行时间呈上升趋势。

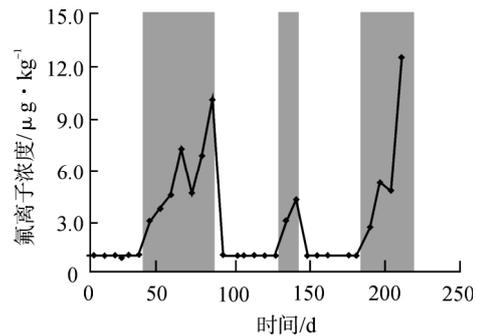


图 3 APG 混床运行末期床后氟离子浓度变化

Fig. 3 Fluoride Concentration in Outlet of an Ending Operation SG Blowdown Mixed Bed

APG 混床后 F⁻的析出，直接影响到二回路系统的电导和阳电导。杂质离子更容易富集的各路疏水响应最快。变化趋势最明显的是汽水分离疏水器（MSR）。MSR 的阳电导与 APG 混床出口氟离子的析出趋势一致，总体呈上升趋势，最高达到 0.395 μs/cm。

虽然 MSR 的阳电导并没有明确的限值，但过高的杂质阴离子在二回路逐渐累积，最终将会使凝结水电导升高，使其达到报警限值。因此，在进行 APG 阳床氨化运行时，其后的混床应该增加阴离子的监测频率，跟踪杂质离子的变化趋势，及时更换混床树脂，以保证二回路水质。

APG 单列阳床氨化运行对混床的影响，除了 F⁻，SG 排污的硅也有响应。阳床氢型运行时，SG 排污的硅浓度一般在 20 μg/kg 左右，而氨化运行后，SG 排污硅的浓度会随着混床运行时间而逐渐上升，最高达到 185 μg/kg。而更换新的混床后，硅都会有明显的下降。

秦山第二核电厂运行化学技术规范中并没有对 SG 排污的硅含量作出限值要求，只有期望值小于 500 μg/kg，对 APG 混床出口硅的期望值为小于 20 μg/kg，因此硅的变化趋势可以作为观察混床运行情况的一个参考依据。

3 氨化运行的效益和风险分析

3.1 氨化运行的效益

秦山第二核电厂采用单个系列 APG 除盐床氨化运行后,若二回路给水 pH 控制在 9.7 左右,每年(假设运行 340 d)每台机组可减少更换阳树脂至少 4 次,混床更换频度略有增加,但影响较小。树脂更换次数的减少将带来以下效益:

(1) APG 除盐床更换一次阳床树脂成本约 7 万元,更换一次混床树脂成本约 14 万元。采用单个系列除盐床氨化运行,每台机组每年可节约树脂费用约 20 多万元,4 台机组可直接节约生产成本近百万元。

(2) 截止 2010 年 10 月 31 日,秦山第二核电厂 1/2 号机组,共产生了 APG 废树脂 132.6 m³。目前,这些废树脂被分装在 253 个 200 L 金属桶和 1640 个 50 L 的塑料桶中,暂存于废物暂存库的指定区域,贮存空间已经比较紧张。实施氨化运行,每年将至少减少一半的废树脂量,从而可有效缓解废树脂贮存空间的压力。

(3) 减少系统操作,降低了运行和维修人员的工作量。

3.2 氨化运行的风险分析

氨化运行期间,APG 阳床钠的析出在钠型树脂量一定的情况下,主要与进水氨的浓度有关,若 pH 值不变,如果进水中 Na⁺小幅度增加,氨型阳床仍然具有一定的交换能力,直至阳床钠型树脂的含量发生明显变化,而进入一个新的平衡阶段。因此理论上,当凝汽器发生间断性泄漏时,因泄漏量较小,氨化运行的阳床不会导致 SG 排污的 Na⁺出现持续上升。

2011 年 207 大修前曾发生过凝汽器海水泄漏,SG 排污的 Na⁺从 4 月下旬开始,每天有不规则的波动 1~2 次,最大曾达到 7~8 μg/kg,但因凝结水检漏装置没有响应,无法确认是否海水泄漏,直至 5 月 12 日,凝汽器 C2 侧阳电导才出现了小的尖峰,5 月 17 日,凝汽器泄漏量增大,经取样确认海水泄漏。

在整个 SG 排污 Na⁺异常的排查期间,也包括对 APG 氨化运行阳床的确认,通过水质分析和隔离等手段,排除了其对 SG 排污水质的影响。

因此,即便在凝汽器发生轻微泄漏的情况下,APG 阳床的氨化运行仍然能够保证 SG 排污的水质稳定,若泄漏量增大,电厂将会启动凝结水精处理系统,因此 APG 阳床的氨化运行不会对 SG 排污的水质产生大的影响。

4 实施氨化运行需进行的系统改进

秦山第二核电厂原设计 APG 阳床和混床后都有在线电导表监测水质变化,是以氢型运行为基础的。若进行氨化运行,需要加强对 Na⁺变化的监测。目前,电厂已计划对系统进行技改,在每台机组的核取样系统中增加 2 块在线钠表,供 APG 净化单元使用,每列除盐床(阳床和混床)通过切换,共用 1 块钠表,以便在氨穿透期间观察 Na⁺变化趋势。

5 结论

通过对秦山第二核电厂近 3 a 的氨化运行数据分析和评价,认为在保证 SG 排污水质满足规范的要求下,进行 APG 的氨化运行是完全可行的,并优先考虑一列氨化和一列氢型的运行方式。在双列氢型运行时,SG 排污 Na⁺一般维持在 0.2 μg/kg 左右,单列氨化运行时,SG 排污 Na⁺一般在 0.2~0.4 μg/kg,水质变化在可容许范围内。该方式在现有工艺上,不用进行大的系统改动,日常分析任务也几乎不用增加,只需关注 SG 排污的水质变化,即可实现保持 SG 良好水质和延长树脂使用周期的目的。

对于秦山第二核电厂,二回路采取高 pH 控制是必然趋势。因此,高 pH 控制与 APG 树脂更换的矛盾就尤为突出,而 SG 阳床氨化运行是解决该矛盾的有效途径。

参考文献:

- [1] 宋立,史晓燕,裴锋,等.离子交换树脂选择性系数探讨及在凝结水混床中的应用[J].清洗世界,2010,26(12),34.
- [2] WANO, GL 2001-08, Guideline for Chemistry at Nuclear Power Plants[S]. 2002.

(责任编辑:杨洁蕾)