

文章编号：0258-0926(2017)S2-0131-05；doi: 10.13832/j.jnpe.2017.S2.0131

冷冻水进入对循环冷却水系统的 腐蚀影响及对策

卢叶艇，游兆金，沈亚芳

中核运行管理有限公司，浙江海盐，314300

摘要：秦山核电三厂循环冷却水（RCW）系统和冷冻水系统使用不同的缓蚀剂。现场化学分析表明，采用亚硝酸盐系缓蚀剂的冷冻水漏入采用联氨/氢氧化锂作为缓蚀剂的 RCW 系统时会使得水中铁含量有比较显著的增加。本文通过对 RCW 系统亚硝酸盐上升的原因以及亚硝酸盐上升后对系统产生的影响进行分析，提出可采取的纠正措施。结合实验室及现场试验，认为虽然冷冻水中的亚硝酸盐对 RCW 系统的腐蚀超过了正常运行的腐蚀速率，但腐蚀处于可接受范围，最终得出了现阶段可采用通过系统的自然补、排水降低杂质离子浓度的方法缓解腐蚀问题。从电厂的长期运行考虑，建议在适当的时候更换冷冻水缓蚀剂，彻底解决冷冻水漏入对 RCW 系统产生的腐蚀影响。

关键词：缓蚀剂；RCW 系统；冷冻水

中图分类号：TL364 **文献标志码：**A

Corrosion Impact of Chilled Water Leaking into RCW System and Countermeasures

Lu Yeting, You Zhaojin, Shen Yanfang

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

Abstract: The circulating cooling water system (hereinafter referred to as RCW system) and chilled water system using inhibitor is different in CNNO NPP3. The chemical analysis showed that the corrosion inhibitor by nitrite is frozen water leaking into the hydrazine/lithium hydroxide as RCW inhibitors will make the iron in water content increased significantly. In this paper, by investigating the rising of the nitrite ion in RCW system, the impact of chilled water leaking into RCW system is evaluated, and the corrective measures to be taken are analyzed. Combined with the laboratory and field tests, it is concluded that although the corrosion rate of metal materials resulting from the nitrite ion in RCW system exceeded that in normal operation, but it is within the acceptable range. At this stage, the corrosion can be mitigated by natural water feed and drainage to reduce the impurity ions. In view of long term operation, it is recommended to replace the inhibitor of the chilled water at the appropriate time, thus to solve the impact of chilled water leaking into RCW system completely.

Key words: Inhibitor, RCW system, Chilled water

0 概述

秦山核电三厂为 2 台 70 万千瓦的重水堆机组，其循环冷却水（RCW）系统是一个密闭的冷却水回路，介质为加药后的除盐水。系统主要为反应堆厂房、汽轮机厂房和辅助厂房提供高品质

的冷却水。系统的高位水箱用来维持 RCW 泵的吸入压头，补偿系统因温度变化引起的体积变化，以及为系统提供正常补水的水源。通过控制和调节 2 个水位控制阀实施正常补水，正常补水流量约为 0.2 L/s；当正常补水不能补充系统的泄漏时，

由生活水系统进行大流量应急补水。系统运行压力保持在 700 kPa 左右,水温在 13~36 之间;该系统没有设计净化回路,疏排和充水是其唯一的净化方式。

RCW 系统以添加氢氧化锂-联氨的模式控制系统的腐蚀,通过定期添加联氨作为除氧剂,维持溶解氧在较低水平,通过添加氢氧化锂控制系统 pH,使系统材料腐蚀处于较低的水平。

冷冻水系统是一个以加药后的除盐水为介质的闭式冷却水回路,该系统主要向反应堆厂房、辅助厂房、汽轮机厂房的空调等设备提供水温为 6 的冷冻水,用以冷却空气和设备。冷冻水系统使用钼酸钠、亚硝酸钠、磷酸三钠复配为主的缓蚀剂控制系统的材料腐蚀。

1 事件描述

2010 年 8 月 13 日对秦山核电三厂 1#机组 RCW 系统取样分析发现,RCW 系统中钠离子浓度上升到 2.3 mg/kg,亚硝酸根离子浓度为 3.7 mg/kg,铁离子浓度上升到 887 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (正常时为 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右)。当天化学人员发化学纠正行动单,要求对 RCW 系统进行大流量动态换水,10 月 13 日系统水质恢复正常。

对 RCW 系统亚硝酸根离子上升的原因进行分析,确定系统中亚硝酸盐来源于冷冻水系统,冷冻水进入 RCW 系统后导致 RCW 系统中钠离子和铁含量急剧增加。

2 原因分析及影响

2.1 原因分析

在查找冷冻水进入 RCW 系统的途径中发现,就地空气冷却器 7311-LAC9/10 (LAC9/10) 冷却水可由 RCW 系统或冷冻水系统提供,认为导致冷冻水进入 RCW 系统的可能原因主要为:

(1) 正常运行期间 LAC9/10 一般使用 RCW 系统水充当冷却水,但在 R/B107 房间温度达到报警值 65 时,如发现由于 RCW 系统问题导致的温度上升,则要求 LAC9/10 切到冷冻水冷却,RCW 系统正常后再切回。

(2) 在进行失去四级电源试验时,需要进行 LAC9/10 冷却水自动从冷冻水切换到 RCW 水的试验,将导致冷冻水进入 RCW 系统,这是冷冻水进入 RCW 系统的最主要途径。

(3) LAC9/10 冷却水的 RCW 侧或冷冻水侧的气动隔离阀(7134-PV33/34/36/38 或 7192-PV52/PV53)存在内漏,气动阀门存在内漏将导致冷冻水进入 RCW 系统(正常运行时,LAC9/10 冷却水的冷冻水侧压力高于 RCW 侧的压力)。

2.2 冷冻水进入 RCW 系统的影响

按照设计,LAC9/10 的冷却水由 2 路水冷却,并需要定期进行切换试验,导致冷冻水进入 RCW 系统不可避免,冷冻水进入 RCW 系统后对 RCW 系统产生影响:

2.2.1 大流量动态换水对 RCW 系统产生的影响

目前当 RCW 系统杂质离子上升后,要降低杂质离子浓度的办法就是通过 RCW 大流量动态换水,但此方法耗时、耗钱,同时大流量换水会使 RCW 系统产生振动甚至水锤的安全风险。大流量动态换水期间杂质离子浓度含量下降速度较慢,通常需要 1 个多月才能将杂质离子浓度下降到化学控制指标以下。如果大流量动态换水期间以平均流量为 1.5 L/s (平时补水流量平均为 0.2 L/s),换水时间为 1 个半月计算,则一次换水大约需要 5000 t 除盐水,以每吨除盐水 20 元计算,每次大流量动态换水仅除盐水成本就约为 10 万元。同时动态换水还会产生安全风险:超标时间延长会加重系统腐蚀;疏水操作使 RCW 系统产生振动和水锤的风险增大;动态换水使水处理厂负担增加,裕度减少,间接降低了对其他系统的供水能力。

2.2.2 低浓度亚硝酸盐对 RCW 系统设备材料的腐蚀影响 从缓蚀剂对金属电化学腐蚀过程的影响来看,亚硝酸盐属于阳极抑制型缓蚀剂,它使金属表面形成致密的保护膜,通过抑制腐蚀反应的阳极过程来达到缓蚀的目的。亚硝酸盐投药量在 200 mg/kg 以上才能起到有效的缓蚀作用,如果用量不足,缓蚀剂对金属表面的覆盖会不全面,反而会加剧金属的腐蚀。

由于受亚硝酸盐污染的 RCW 水中亚硝酸根离子浓度很低,仅 2 mg/kg 左右,明显达不到缓蚀剂使用的最低浓度要求,故污染离子亚硝酸根离子可能加剧 RCW 系统内金属材料腐蚀。为了解低浓度亚硝酸盐对 RCW 设备材料的腐蚀影响,开展了模拟低浓度亚硝酸根离子对 RCW 系统材料腐蚀影响的相关试验。试验采用线性极化、交流阻抗及强极化等电化学测量技术以及扫描电

镜、X射线衍射及X射线光电子能谱等表面分析技术和失重法，考察了RCW系统材料分别在氢氧化锂+联氨、氢氧化锂+联氨+亚硝酸盐等条件下长时间动态浸泡后的耐蚀性能，评价低浓度亚硝酸根离子对RCW系统材料表面氧化膜的影响及腐蚀速率。

(1) A106 碳钢材料试验

线性极化、交流阻抗及强极化等电化学测量结果表明^[1]，A106碳钢在浸泡介质中加入低浓度亚硝酸盐后，其耐蚀性能下降，这表明加入的杂质离子对该材料腐蚀产生了不利的影响。

X射线衍射(XRD)测量结果表明，介质中加入杂质离子后，A106碳钢表面特征峰位置并没有明显改变，也没有其他新特征峰出现；X射线光电子能谱分析(XPS)测量结果表明^[2]，A106碳钢表面元素并没有增加，这表明杂质离子未与该材质反应而沉积于金属表面。扫描电镜结果表明，介质中加入杂质离子后，A106碳钢表面腐蚀产物有所增加，但未出现明显的点蚀现象。

失重法试验表明，A106碳钢在添加了低浓度亚硝酸盐的氢氧化锂-联氨溶液中的腐蚀速率加快，表明低浓度亚硝酸盐促进了A106碳钢的腐蚀(表1)。

(2) B10 铜材料试验

线性极化、交流阻抗及强极化等电化学结果表明，B10材质在氢氧化锂+联氨溶液中浸泡时，具有良好的耐蚀性能；在浸泡介质中加入低浓度亚硝酸盐杂质离子后，其抗腐蚀性未明显减弱，这表明加入的杂质离子对B10材料性能不会产生明显的不利影响。

XRD测量结果表明，介质中加入杂质离子后，B10材料表面特征峰位置未明显改变；XPS测量结果表明，B10材质表面元素没有增加，这表明杂质离子未与该材质反应而吸附(沉积)于金属表面，即加入的杂质离子不会明显腐蚀B10材质。扫描电镜结果表明，介质中加入杂质离子后，B10材质表面腐蚀产物有所增加，但整个腐蚀产物的量比较少，未出现明显的点蚀现象。

失重法试验表明，在氢氧化锂调节pH值的介质条件下，B10材质的腐蚀速率均可控制在标准要求的0.005 mm/a以内，低浓度亚硝酸盐不会促进B10材质的腐蚀(表2)。

综合上述试验结果可知，在氢氧化锂+联氨介质体系下加入微量亚硝酸根对A106碳钢有不利影响，对B10的影响不明显，且材料均未发生明显点蚀现象。

3 处理方案

冷冻水进入RCW系统不可避免，从冷冻水对RCW系统的运行的影响上看，大流量的动态换水会对RCW系统的运行带来影响；从冷冻水对RCW系统的设备材料的影响上看，冷冻水进入RCW系统后会促进RCW系统的A106碳钢材料腐蚀。分析后认为应主要从以下3方面考虑处理措施。

3.1 在RCW系统中增加净化设施以替代系统的动态换水

Pickering、G2等电厂的RCW系统设置了非再生式净化树脂床，且运行状况良好，故可考虑在RCW系统中增加树脂床替代RCW系统的动态

表1 几种不同缓蚀剂与pH=10加入3 mg/kg亚硝酸根溶液对碳钢的腐蚀速率比较

Table 1 Comparison of Corrosion Rates of Carbon Steel with Several Different Inhibitors and pH=10 Addition of 3 mg/kg Nitrite Solution

试验条件	联氨 5ppm 吗啉 50 ppm	联氨 5 ppm 吗啉 100 ppm	氢氧化锂(pH=10)联氨 5 ppm 亚硝酸钠 3 ppm	氢氧化锂(pH=10)联氨 5 ppm
动态挂片腐蚀速率/ $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$	0.11	0.096	0.89	0.32

注：1 ppm=10⁻⁶

表2 几种不同缓蚀剂与pH=10加入3 mg/kg亚硝酸根溶液对B10的腐蚀速率比较

Table 2 Comparison of Corrosion Rates of B10 with Several Different Inhibitors and pH=10 Addition of 3 mg/kg Nitrite Solution

试验条件	联氨 5 ppm 吗啉 50 ppm	联氨 5 ppm 吗啉 100 ppm	氢氧化锂(pH=10)联氨 5 ppm 亚硝酸钠 3 ppm	氢氧化锂(pH=10)联氨 5 ppm
动态挂片腐蚀速率/ $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$	0.013	0.010	0.046	0.079

换水。

由于冷冻水漏入 RCW 系统后会导致亚硝酸根及钠离子上升以及可能发生生活水和海水的漏入,可考虑在 RCW 系统设置一个装量为 200 L 的锂型树脂净化床,此树脂床可以处理漏量 2500 kg 海水或 75000 kg 生活水及冷冻水的漏入。使用锂型树脂床的负面影响是因离子交换会使系统中锂离子浓度上升,假设在树脂床运行周期内因吸收钠、铁、氨等阳离子释放出 Li^+ ,这会系统水中 Li^+ 浓度最多上升约 2.6 mg/kg。考虑到系统中 Li^+ 浓度指标上限为 2.2 mg/kg,且系统长期维持了约 0.2 L/s 的补水流量,所以释放出的 Li^+ 对系统水质的影响在可接受范围内。

但是 RCW 系统中联氨浓度最高达 20 mg/kg 以上,由于 RCW 系统温度较低,联氨的存在形式以 N_2H_5^+ 居多。以系统中联氨浓度 20 mg/kg 计算,系统中 N_2H_5^+ 达到 600 mol 以上,高 N_2H_5^+ 浓度将使树脂床中的阳树脂在 1 d 之内很快饱和,系统中高联氨浓度情况对树脂的运行周期的影响超出了可接受范围。Pickering、G2 等电厂 RCW 系统中联氨控制浓度很低,电厂采用连续加药方式控制系统中的联氨浓度。

秦山核电三厂增加净化设施必须更换水化学规范、增加树脂床和进行加药系统变更,此工作量大,且现有的场地空间非常紧张。所以从目前情况来看,RCW 系统增设净化设施的可行性不高。

3.2 冷冻水与 RCW 系统缓蚀剂的相容性

冷冻水系统装量为 60 t, RCW 系统装量为 1000 t,同时由于钼系缓蚀剂要求缓蚀剂浓度高,故要使冷冻水与 RCW 系统的缓蚀剂相容,只能对冷冻水缓蚀剂进行变更。

冷冻水系统采用 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 处理多年,管材内壁已形成氧化性钝化层;碳钢在氢氧化锂介质中将形成还原性钝化。因而,冷冻水系统更换缓蚀剂时,系统运行工况将从氧化性逐渐改变为还原性,此时金属耐蚀性能可能发生变化,同时锈层可能因晶变应力或体积变化而剥落。为了验证冷冻水更换成氢氧化锂介质缓蚀剂的可行性,实验室通过模拟缓蚀剂置换过程,评价其对金属耐蚀性的影响。实验室以 A106 碳钢、B10 铜镍合金等冷冻水系统材质为研究对象,采用线

性极化、交流阻抗等电化学方法以及扫描电镜、X 射线衍射等表面分析方法,研究了上述金属在 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 介质向氢氧化锂-联氨介质置换过程的耐蚀性及锈层特性变化,进而全面地评估冷冻水系统更换缓蚀剂的可行性。

电化学测量表明^[3],A106 和 B10 材质在缓蚀剂置换过程中,其耐蚀性总体得到了加强。 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 介质主要抑制阳极腐蚀过程,对金属保护效果较好。在换水过程中,A106 材质发生较明显的均匀腐蚀,形成锈层^[4];而 B10 材质腐蚀程度较小。之后,氢氧化锂-联氨介质通过进一步抑制阳极腐蚀过程,可对带锈层金属继续起保护作用,增强其耐蚀性。

表面分析结果表明,A106 及 B10 材质在 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 介质中腐蚀产物较少,耐蚀性较好。换水过程中,A106 材质发生了均匀腐蚀,表面有锈层积聚,但无点蚀等局部腐蚀;B10 材质腐蚀程度较低,未见有锈层累积^[5]。在氢氧化锂-联氨介质中成膜后,A106 碳钢材质的锈层更为致密,B10 材质表面形成了偏灰色的保护性膜层。

试验结果表明,从 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 介质向氢氧化锂-联氨介质置换阶段,A106 及 B10 材质的耐蚀性能没有明显降低;氢氧化锂-联氨介质可以对带锈层金属起保护作用,且其防腐效果甚至优于 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 介质,所以冷冻水系统采用氢氧化锂-联氨代替 $\text{NaNO}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ 为缓蚀剂具有可行性。

3.3 现场试验评估 RCW 系统自然补排水条件下产生腐蚀的可接受程度

低亚硝酸盐虽然有加速 RCW 系统腐蚀的趋势(主要针对 A106 碳钢材料),但从表 1 中可以看出,RCW 系统中含有 3 mg/kg 亚硝酸根离子存在的情况下,A106 碳钢腐蚀速率低于碳钢腐蚀速率小于 0.075 mm/a 的标准,亚硝酸根离子不会对系统材料产生点蚀。考虑到 RCW 系统碳钢管壁厚 12.5 mm,设计腐蚀裕量 1.6 mm 及近年 LAC9/10 冷却水切换工作基本只在失去四级电源试验中实施(1 次/2 a),故可考虑通过 RCW 系统的自然补排水来降低系统中的杂质离子浓度。

2#机组第 7 次大修启动期间,冷冻水漏入 2#机组 RCW 系统后,在 RCW 系统不进行动态换水的情况下,采用系统的自然换水来降低系统中的

杂质离子。经过了6个多月的时间,RCW系统中的杂质离子浓度下降到电厂化学控制手册指标以内,顺利完成了该试验。本次试验亚硝酸根离子从5月14日达到峰值5792 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 至11月21日下降到21 $\mu\text{g}/\text{kg}$,钠离子从5月14日达到峰值3560 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 至11月21日下降到207 $\mu\text{g}/\text{kg}$,钠离子的峰值远高于电厂化学控制手册中规定的200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的指标。铁浓度及铜浓度在冷冻水漏入后的短时间内快速上升到362 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (低于电厂化学控制手册中规定的2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的指标),而后开始下降,2 d后铁浓度及铜浓度降到44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和36 $\mu\text{g}/\text{kg}$,10 d后铁铜离子恢复到正常离子浓度的水平。此次试验亚硝酸根离子及钠离子浓度与历次漏入相差不大,铁、铜离子的离子浓度较以往偏低,以往冷冻水漏入后RCW系统中铁离子浓度在900 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右,铜离子浓度在250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 左右,由于系统工况及系统环境的不同,此次试验只能作为后续工作的参考。但通过此次试验从RCW系统的腐蚀情况及动态换水带来的负面影响考虑,现阶段在冷冻水进入RCW系统后可考虑通过系统的自然换水来降低系统中的杂质离子浓度。

4 结 论

少量冷冻水进入RCW系统会加速RCW系统的腐蚀,如采取大流量动态换水恢复水质的方法

则会加大系统的安全风险系数,虽然冷冻水中的亚硝酸盐对RCW系统的腐蚀超过了正常运行的腐蚀速率,但实验室和现场试验均表明腐蚀处于可接受范围,故现阶段通过系统的自然补排水降低杂质离子浓度仍然是可行。由于通过自然换水来降低离子浓度的周期长,腐蚀也高于正常水化学环境的腐蚀程度,故从电厂长期运行角度出发,应在适当的时候(如冷冻水系统大修)将冷冻水缓蚀剂更换成与RCW系统相同的缓蚀剂,使冷冻水与RCW系统缓蚀剂兼容,从根本上解决冷冻水漏入对RCW系统产生的腐蚀影响。

参考文献:

- [1] 蔡荣秋,林整.用线性极化法研究碳钢在几种酸性介质中的腐蚀行为[J].化学工程与装备,2007,4:5-8.
- [2] 赵良仲,潘承璜.用XPS研究金属铜和铁的表面氧化物及其热力学稳定性[J].应用科学学报,1989,4(7):283-287.
- [3] 余国骏,汤兵.缓蚀剂研究中的电化学方法[J].中国腐蚀与防护学报,2009,1(29):76-80.
- [4] Castano J G, Botero C A, Restrepo A H, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 216-223.
- [5] Xiao W Z, Hong S K, Tang Z J, et al. Effects of blending on surface characteristics of copper corrosion products in drinking water distribution systems[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 449-468.

(责任编辑:孙 凯)