

сироваться ее увеличением за счет повышения концентрации фторида лития. Это находит подтверждение в полученных в настоящей работе данных, где наблюдается почти полное совпадение вязкости для расплавов молярного состава $58\text{NaF}—15\text{LiF}—27\text{BeF}_2$ (эвтектика) и $64,2\text{NaF}—7,0\text{LiF}—28,8\text{BeF}_2$. В тройной эвтектике концентрация BeF_2 и NaF ниже на 1,8 и 6,2 мол. доля, % соответственно по сравнению с последним составом. Однако этот состав содержит заметно меньше LiF по сравнению с эвтектическим тройным составом. При высокой температуре разница в вязкости между этими составами не превышает экспериментальную ошибку.

После измерения вязкости эвтектического состава в тот же тигель была добавлена 1 мол. доля, % CeF_3 и определена вязкость. Эксперимент проводили в тех же условиях, что и первый. В экспериментальных результатах наблюдали особенности, которые требуют дополнительного обсуждения. Например, добавление трифторида церия к эвтектике снижает температуру ликвидуса и уменьшает кинематическую вязкость при низкой температуре.

Исходная эвтектическая композиция находится в области концентрации фторида бериллия, где при низкой температуре расплава его вязкость определяется сеткой связей между молекулами BeF_2 . Это означает, что молекулы BeF_2 образуют достаточно большие кластеры. Если добавление CeF_3 приводит к разрушению

связей между молекулами BeF_2 , то размеры кластеров уменьшаются. При высокой температуре добавка фторида церия почти не влияет на кинематическую вязкость расплава.

Таким образом, в настоящей работе получены экспериментальные данные о вязкости некоторых составов солевой системы $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{BeF}_2$ и исследовано влияние на вязкость эвтектики добавки трифторида церия. Полученные результаты могут быть использованы для обоснования концепции жидкосолевого реакторасжигателя трансурановых элементов из отработавшего ядерного топлива легководных реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В. и др. Жидкосолевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения. — Атомная энергия, 2012, т. 112, вып. 3, с. 157—165.
2. Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials. Ed. R. Thoma. Rep. ORNL-2548, 1959.
3. Beneš O., Konings R.J.M. Thermodynamic evaluation of the $\text{LiF}—\text{NaF}—\text{BeF}_2—\text{PuF}_3$ system. — J. Chem. Thermodyn., 2009, v. 41, p. 1086—1095.
4. Десятник В.Н., Нечаев В.И., Червинский Ю.Ф. Вязкость расплавленных смесей фторида бериллия с фторидами лития и натрия. — Журнал прикладной химии, 1981, т. 54(10), с. 2310—2312.
5. Abalin S., Asmolov V., Daragan V. e.a. Corium kinematic viscosity measurement. — Nucl. Engng Design, 2000, v. 200, p. 107—115.

Поступила в Редакцию 14.11.17

УДК 621.182.12

УЧЕТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ ВОДНО-ХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА 2-го КОНТУРА АЭС С ВВЭР

Гаврилов А.В., Прохоров Н.А., Крицкий В.Г. (АО «АТОМПРОЕКТ», г. Санкт-Петербург)

Главной задачей водно-химического режима рабочей среды 2-го контура АЭС с ВВЭР является поддержание определенных значений pH для минимизации скорости коррозии конструкционных материалов и соответственно скорости роста отложений на теплообменных трубках парогенераторов. Согласно современным представлениям для обеспечения этого условия показатель pH_{25} питательной воды должен быть более 9,7. В мировой практике для поддержания необходимых значений pH в рабочей среде

2-го контура широко применяются водно-химические режимы с дозированием органических аминов [1, 2]. В отечественной практике для проектируемых и строящихся блоков АЭС с ВВЭР предложен аммиачно-этаноламиновый водно-химический режим с дозированием гидразина для связывания кислорода [3, 4]. Опыт подтвердил значительное снижение скорости коррозии во 2-м контуре [3—5]. Аммиачно-этаноламиновый водно-химический режим в настоящее время рассматривается в качестве основ-

ного для рабочей среды АЭС с ВВЭР-1200. Однако его применение не ограничивается вопросами коррозии. В некоторых случаях возникают экологические проблемы, связанные с необходимостью обработки сбросных растворов от регенерации ионообменных фильтров, что актуально для АЭС, охлаждаемых морской водой.

Для обеспечения показателей качества рабочей среды по солевым примесям (сульфаты, хлориды, натрий) в базовом проекте АЭС с ВВЭР-1200 (АЭС-2006) во 2-м контуре предусмотрены системы очистки турбинного конденсата, продувочной воды парогенератора и дренажных вод. Дозируемые этаноламин и аммиак поступают в продувочную воду парогенератора и в турбинный конденсат. В результате они выводятся на катионообменных фильтрах систем очистки продувочной воды и турбинного конденсата и при регенерации катионита попадают в сбросные растворы. Объем сбросных растворов определяется, главным образом, продолжительностью работы системы очистки турбинного конденсата, которая, в свою очередь, зависит от плотности трубок конденсатора и солесодержания охлаждающей воды. В любом случае сбросные растворы должны быть обезврежены в соответствии с экологическим законодательством страны, где строится АЭС.

Согласно отечественным нормативам при сбросе сточных вод в рыбохозяйственные водоемы концентрация этаноламина не должна быть более 0,01 мг/дм³, иона аммония не более 0,5 мг/дм³ [6]. В некоторых странах отсутствуют требования к предельно допустимой концентрации на сброс этаноламина и аммиака как индивидуальных веществ и нормируется, например, только сброс общего азота в годовом исчислении. Необходимо отметить, что на отечественных и зарубежных АЭС в настоящее время нет установки очистки сбросных вод от этаноламина и аммиака. Для удаления этаноламина в нашей стране разработаны установки с применением деструктивных методов: озонирование в сочетании с оксидом водорода и ультрафиолетовым облучением, обработка коагулянтам на основе двухвалентного железа в сочетании с оксидом водорода (метод Фентона) [7, 8]. Второй способ позволяет вывести органические остатки разложения этаноламина в шлам, что важно при нормировании годовых сбросов об-

щего азота. Удаление аммиака из водного раствора с экономической точки зрения целесообразно только методом его отдувки в воздух, основанным на диссоциации ионов аммония в сильно щелочной среде (рН 10,5—11) с подачей воздуха для рассеивания [9]. При определенном расходе воздуха и высоте отводящей трубы достигается удаление до 98% аммиака и обеспечение его допустимого содержания в воздухе.

Таким образом, установка обработки сбросных регенерационных растворов при аммиачно-этанолминовом водно-химическом режиме должна включать две стадии очистки, основанные на разных методах.

Для проекта АЭС с ВВЭР-1200 оценено количество этаноламина и аммиака, содержащегося в исходных сбросных растворах и после их очистки, с применением методов Фентона и отдувки аммиака. Расчет выполнен, исходя из годового количества регенерационных растворов при условии 100%-ной работы установки очистки турбинного конденсата производительностью до 3800 м³/ч (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Годовое количество этаноламина и аммиака в сбросных растворах до и после очистки, кг

Система очистки	Загрязняющее вещество	
	этанолламин	аммиак
До очистки сбросных вод		
Турбинный конденсат	13 500	91 000
Продувочная вода парогенератора	2600	1100
Дренажные воды 2-го контура	800	5300
После очистки сбросных вод		
Турбинный конденсат	18,1	1817,1
Продувочная вода парогенератора	0,73	20,7
Дренажные воды 2-го контура	0,34	104,8

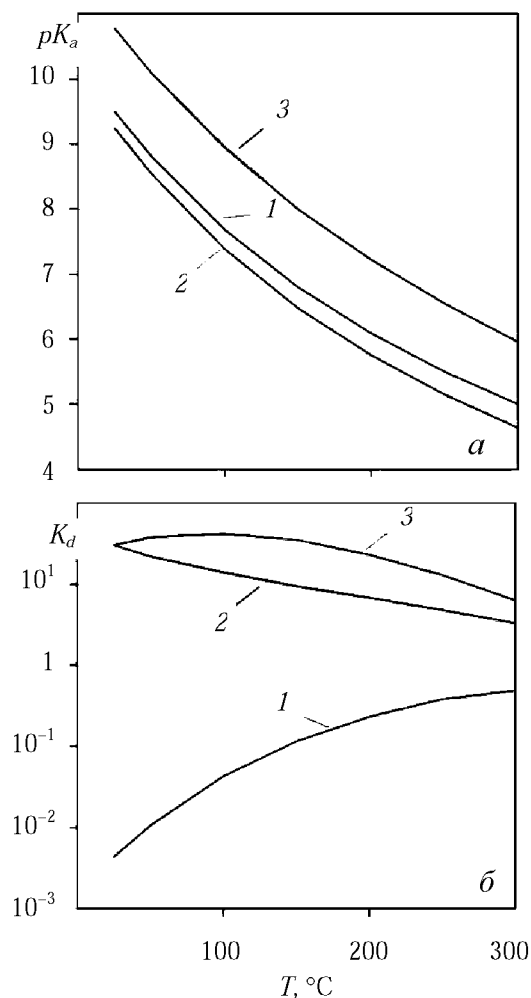
Как показывает расчет, количество аммиака в регенерационных растворах составляет 85% общей суммы загрязняющих веществ, в пересчете на общий азот это составляет более 90%. Для снижения экологической нагрузки от проектируемых АЭС с ВВЭР рассмотрен как один из возможных вариантов с применением водно-химического режима 2-го контура без аммиака или с его заменой на другой амин для поддержания необходимого показателя рН.

Рассмотрены два варианта корректировки pH во 2-м контуре АЭС с ВВЭР без аммиака — этаноламиновый и режим, сочетающий дозирование этаноламина и диметиламина. Применение диметиламина совместно с этаноламином приведет к снижению концентрации железа в питательной воде парогенератора до менее 1 мкг/дм^3 , однако необходимо апробирование данного водно-химического режима на действующем блоке [10]. Возможность применения 3-метоксипропиламина не рассматривается, поскольку согласно отечественному законодательству предельно допустимая концентрация на его сброс не установлена.

Диметиламин — вторичный амин, производное аммиака, в молекуле которого два атома водорода замещены метильными радикалами. Диметиламин достаточно летучий амин, однако при низкой концентрации летучесть снижается из-за очень высокой ионной силы. При сбросе в рыбохозяйственные водоемы его концентрация не должна быть более $0,005 \text{ мг/дм}^3$ [6]. На рис. 1 видно, что диметиламин по сравнению с аммиаком имеет такие преимущества, как высокий коэффициент распределения между паровой и жидкой фазой и высокая константа диссоциации [11]. Комбинация диметиламина с низколетучим амином (этаноламин) оптимальна при корректировке водно-химического режима, поскольку обеспечивает высокий показатель pH в рабочей среде 2-го контура.

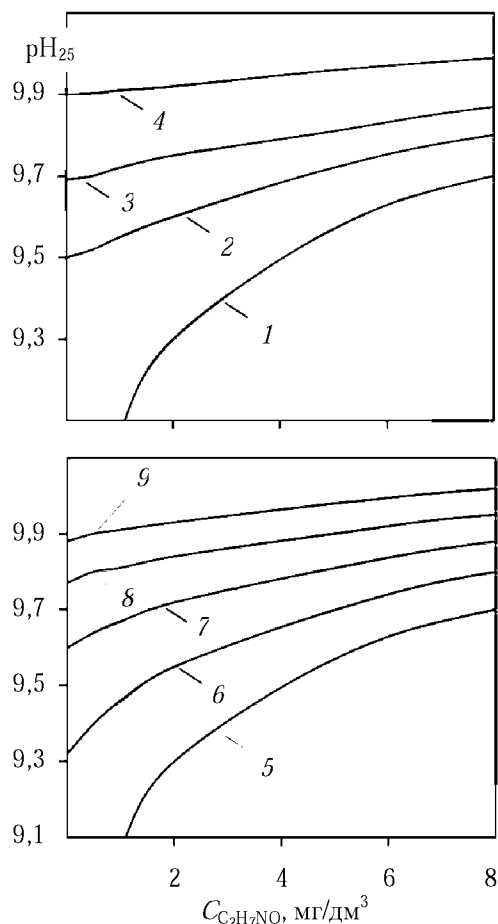
На АЭС «Окони» (США) концентрация продуктов коррозии железа в питательной воде парогенератора при водно-химическом режиме с применением в качестве корректирующих реагентов этаноламина, диметиламина и гидразина составляет $1\text{—}1,2 \text{ мкг}$ [12, 13]. Концентрация продуктов коррозии железа в питательной воде парогенератора для описанных случаев коррелирует с расчетами для аммиачно-этанолминового водно-химического режима [5].

Для сравнительного анализа водно-химических режимов с применением аммиака и без него рассчитано изменение pH_{25} питательной воды в зависимости от концентрации этаноламина, аммиака и диметиламина с учетом нормируемых и диагностических показателей качества питательной и продувочной воды при



Р и с. 1. Зависимость отрицательного логарифма константы диссоциации (а) и коэффициента распределения между паром и водой (б) от температуры рабочей среды 2-го контура АЭС с ВВЭР для этаноламина (1), аммиака (2) и диметиламина (3) [12]

ведении аммиачно-этанолминового водно-химического режима на основе разработанной модели [3—5] (рис. 2). Расчеты показывают, что при поддержании концентрации этаноламина в питательной воде $0,3\text{—}0,8 \text{ мг/дм}^3$ для достижения $\text{pH}_{25} 9,5\text{—}9,9$ необходимо $1,5\text{—}7,5 \text{ мг/дм}^3$ аммиака. При этом в турбинном конденсате будет содержаться $1,8\text{—}8,9 \text{ мг/дм}^3$ аммиака и $0,1\text{—}0,3 \text{ мг/дм}^3$ этаноламина, в продувочной воде парогенератора — $0,4\text{—}2,2$ и $1,5\text{—}4 \text{ мг/дм}^3$ соответственно. При использовании диметиламина вместо аммиака для достижения $\text{pH}_{25} 9,5\text{—}9,9$ в питательной воде потребуется $1,4\text{—}4 \text{ мг/дм}^3$ диметиламина при концентрации этаноламина $0,3\text{—}0,8 \text{ мг/дм}^3$. При этом в продувочной воде парогенератора и турбинном конденсате будет содержаться $0,5$ и $4,8 \text{ мг/дм}^3$ диметиламина со-

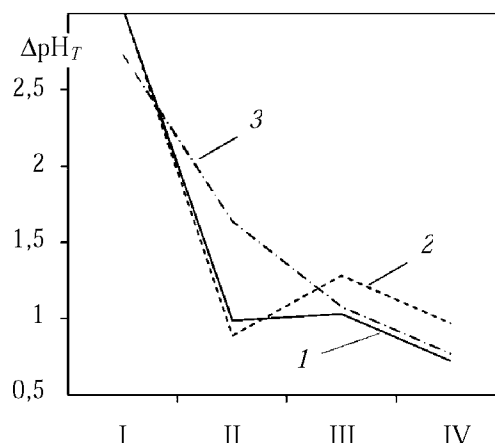


Р и с. 2. Изменение pH_{25} питательной воды в зависимости от концентрации этаноламина при содержании аммиака 0 (1), 1,5 (2), 3,2 (3), 7,5 мг/дм^3 (4) и диметиламина 0 (5), 1 (6), 2 (7), 3 (8), 4 мг/дм^3 (9)

ответственно. При использовании только этаноламина для корректировки pH_{25} его концентрация в питательной воде составит 8—16 мг/дм^3 , в продувочной воде парогенератора — 40—80 мг/дм^3 , в турбинном конденсате — 4—8 мг/дм^3 .

Сравнение показывает, что диметиламина для достижения pH_{25} 9,5—9,9 потребуется в 1,5—2 раза меньше, чем аммиака, что приведет к уменьшению его содержания в сбросных растворах от химической регенерации катионитов из фильтров систем очистки второго контура. Оптимальным критерием минимизации общей коррозии и эрозионно-коррозионного износа является теоретическое условие $\Delta \text{pH}_T = \text{pH}_{T_{\text{раб.среды}}} - \text{pH}_{T_{\text{нейтр}}} \geq 1$ [14].

Сопоставление показывает, что водно-химический режим с применением этаноламина и диметиламина обеспечит минимальную кон-



Р и с. 3. Изменение ΔpH_T рабочей среды 2-го контура АЭС с ВВЭР при поддержании в питательной воде pH_{25} 9,9 при использовании водно-химического режима с этаноламином и аммиаком (1), этаноламином и диметиламином (2) и этаноламином (3) (I — конденсат, II — сепарат из сепаратора-пароперегревателя, III — питательная вода, IV — пар)

центрацию продуктов коррозии железа во 2-м контуре АЭС с ВВЭР (рис. 3).

Для сравнения влияния водно-химического режима на работу систем очистки 2-го контура рассчитана продолжительность фильтроциклов Н-катионитных фильтров для систем очистки продувочной воды и турбинного конденсата. Расчет проведен для максимальной статической обменной емкости катионита 2,5 моль/см^3 . Объем загрузки Н-катионитного фильтра системы очистки турбинного конденсата составляет 14,5 м^3 , расход через фильтр 950 $\text{м}^3/\text{ч}$, продувочной воды — 4,7 м^3 и 120 $\text{м}^3/\text{ч}$. Коэффициент использования полной статической обменной емкости в соответствии с опытом эксплуатации принят равным 0,7. Результаты расчета показывают увеличение длительности фильтроцикла Н-катионитного фильтра систем очистки турбинного конденсата и очистки продувочной воды при использовании водно-химического режима с этаноламином и диметиламином по сравнению с аммиачно-этанолaminовым (табл. 2). Применение в качестве корректирующего реагента только этаноламина приведет к значительному увеличению частоты регенерации Н-катионитного фильтра системы очистки продувочной воды и росту количества регенерационных и сбросных растворов. Применение диметиламина позволит исключить стадию очистки сбросных растворов от аммиака, по-

сколько диметиламин так же, как и этаноламин, может быть удален (табл. 3). Сравнение табл. 1, 3 показывает, что в отличие от аммиака содержание диметиламина в сточных водах от химической регенерации фильтров будет почти в 100 раз меньше и не превысит 20 кг/год, общий сброс этаноламина и диметиламина составит не более 50 кг/год, или в пересчете на общий азот не более 11 кг/год, что удовлетворяет требованиям регулирующих органов.

Таблица 2. Расчетная длительность фильтроцикла Н-катионитных фильтров систем очистки турбинного конденсата и продувочной воды при максимальной статической обменной емкости катионита 2,5 моль/см³ в зависимости от водно-химического режима, ч

Показатель рН ₂₅	Система очистки	
	турбинного конденсата	продувочной воды парогенератора
Этаноламин и аммиак:		
9,7	118	730
9,9	51	409
Этаноламин и диметиламин:		
9,7	382	1440
9,9	240	895
Этаноламин:		
9,7	417	105
9,9	209	52

Таблица 3. Расчетная оценка количества диметиламина до и после очистки с помощью реактива Фентона, кг

Система очистки	До очистки сбросных вод	После очистки сбросных вод
Турбинный конденсат	66 000	18,1
Продувочная вода парогенератора	1050	0,73
Дренажные воды 2-го контура	3800	0,34

Таким образом, применение во 2-м контуре АЭС с ВВЭР диметиламина вместо аммиака позволит обеспечить минимальную концентрацию продуктов коррозии железа при значительном снижении экологического воздействия на окружающую среду и упрощении технологии очистки сбросных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells D., Fruzzetti K., Garcia S., McElrath J. Chemistry control to meet the demands of modern nuclear power plant operation. — In: Nuclear Plant Chemistry Conf. UK, 2—7 Oct., 2016, paper 02.
2. Fruzzetti K., Garcia S., Lynch N., Reid R. BWR and PWR chemistry operating experience and perspective. — Ibid., Japan, 26—31 Oct., 2014, paper 10095.
3. Тяпков В.Ф., Петрова Т.И. Использование аминов для коррекции водно-химического режима второго контура на АЭС с ВВЭР. — Атомная энергия, 2016, т. 120, вып. 6, с. 336—340.
4. Тяпков В.Ф., Ерпылева С.Ф. Водно-химический режим II контура АЭС с водо-водяным энергетическим реактором. — Теплоэнергетика, 2017, № 5, с. 48—55.
5. Крицкий В.Г., Березина И.Г., Гаврилов А.В. и др. Моделирование миграции продуктов коррозии во II контуре АЭС с ВВЭР-1200. — Там же, 2016, № 4, с. 72—80.
6. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М., 2016 г. (Министерство сельского хозяйства РФ).
7. Изюмов С.В., Щекотов Е.Ю., Щекотов Д.Е., Тяпков В.Ф. Технология удаления этаноламина из регенерационных вод блочных обессоливающих установок АЭС с ВВЭР на основе использования эффективных окислительных процессов. — В сб.: 8-я Межд. научно-технич. конф. «Водно-химический режим АЭС». Москва, 23—25 октября 2012 г., с. 19—21.
8. Андреев А.В., Прохоров Н.А., Шибков С.Н. и др. Очистка сточных вод от этаноламина. — Экология производства, 2011, № 3, с. 81—84.
9. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989.
10. Ерпылева С.Ф., Тяпков В.Ф., Кафарова Е.В., Быкова В.В. Водно-химический режим второго контура в проектах АЭС с ВВЭР нового поколения. — В сб.: 8-я Межд. научно-технич. конф. «Водно-химический режим АЭС». Москва, 23—25 октября 2012 г., с. 32—33.
11. Cobble J., Turner P. PWR Advanced all-Volatile Treatment Additives, by-Products, and Boric Acid. EPRI TR-100755, 1992.
12. Riznic J. Steam Generators for Nuclear Power Plants. UK: Woodhead Publishing, 2017.
13. Rochester D., Eaker R., Wald J. Investigation into the role of lead in freespan axial corrosion at Oconee nuclear station. — In: Chemistry in Water Reactors. France, 22—26 April, 2002, paper 7.
14. Roumiguere F.-M., Fandrich J., Ramminger U. e.a. The control improvement of water chemistry pH of secondary circuit. — In: Nuclear Plant Chemistry. France, 2014, paper O11-166.

Поступила в Редакцию 28.08.17