

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4551.2017.10.005

CPR1000 核电机组二回路管道化学清洗试验研究

郭东辉, 李继兵, 桑钱锋*

(中广核工程有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 针对化学清洗方法对核电机组二回路的适用性问题, 对 CPR1000 核电机组二回路管道进行了化学清洗试验研究。通过静态旋转挂片试验、动态试验台冲洗试验及钝化再防腐试验全面测试了 5 种清洗试剂, 3 种钝化剂对于 CPR1000 机组现场 20# 碳钢、304 不锈钢管材及相应的标准试片的清洗效果及清洗后再防腐能力。通过试验中取得的数据, 分析了各酸洗试剂的酸洗减重效果, 并结合各种酸洗试剂与钝化剂的组合试验结果, 给出了相对较好的化学清洗试剂选择方案; 在静态试验的基础上, 利用动态中试试验台进行了化学冲洗动态试验, 模拟实际的冲洗效果, 分析了所得结果与静态试验结果的匹配性, 同时在试验结束的试剂排放过程对化学试剂在系统内的残留进行了相关的测量与评价。研究结果表明: 化学清洗方法适用于 CPR1000 核电机组, 综合对比清洗及再防腐能力可见, EDTA 是一种相对较好的化学清洗试剂。

关键词: 核电机组; 化学清洗; 再防腐; 化学残留

中图分类号: TH183.1; TK228

文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2017)10-1106-06

Chemical cleaning for second loop of CPR1000 nuclear power plant

GUO Dong-hui, LI Ji-bing, SANG Qian-feng

(China Guangdong Nuclear Power Engineer Co.Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Aiming at the applicability of the chemical cleaning method to the second loop of the nuclear power plant, the test method was used to study the chemical cleaning of the loop pipeline belongs to the second loop of CPR1000 nuclear power plant. Through static rotary coupon method test, dynamic flushing test, passivation and corrosion prevention test, five cleaning reagent and three passivator were tested with 20# carbon steel, 304 stainless steel pipe and the corresponding standard test piece, and the comprehensive cleaning effect anti-corrosion ability after cleaning was got by above-mentioned test. The test effect of each cleaning reagent was analyzed by the data got from the test, and the better chemical cleaning agent is given relatively by comprehensive contrast to the cleaning and anti-corrosion ability; on the basis of static test, the dynamic test is carried out to simulate the actual flushing effect, and matching performance with the result of static test can also be got. Beyond that, the chemistry residual of the system after cleaning was measured, and the assessment of the chemistry residual was got with it. The results indicate that the chemical cleaning method is suitable for CPR1000 Nuclear power unit, EDTA is a relatively better chemical cleaning agent by comprehensive contrast to the cleaning and anti-corrosion ability.

Key words: nuclear power unit; chemical cleaning; corrosion prevention; chemistry residual

收稿日期: 2017-03-14

作者简介: 郭东辉 (1983-), 男, 陕西韩城人, 工程师, 主要从事核电厂常规岛系统调试方面的研究。E-mail: guodonghui@cgnpc.com.cn

通信联系人: 桑钱锋, 男, 高级工程师。E-mail: sangqianfeng@cgnpc.com.cn

0 引言

常规火电目前在实际冲洗过程中已大规模使用化学清洗方式, 并且取得较好的冲洗效果, 技术已经相对成熟^[1-2]。结合常规火电化学清洗的实施效果, 化学清洗相比核电传统二回路水冲洗具有一些显著优势: 系统内清洗更彻底, 能完全除去系统内的铁锈; 系统化学清洗后具有最佳的再防腐能力, 有效防止系统的二次腐蚀^[3-4]。

目前核电二回路冲洗在化学清洗应用这一领域还是空白, 查阅相关文献仅有中核部分电站对蒸汽发生器二次侧进行过化学清洗^[5-7], 目前国内的核电站二回路冲洗过程中还未进行过整体的化学清洗。

为保障后续能在核电二回路冲洗现场进行化学清洗, 本研究将通过试验对化学清洗在核电二回路联合冲洗中的应用进行可行性研究。

1 化学清洗试验简介

1.1 试验管材

该试验研究采用核电现场二回路常规岛系统的真实管材, 主要为低压系统的 20#碳钢及高压系统的 304 不锈钢, 试验所用管材如图 1 所示。



图 1 试验所用管材

本研究同时将管材制作成 20#碳钢和 304 不锈钢腐

蚀片。试验过程中引入了标准试片^[8-9], 用 20#碳钢和 304 不锈钢标准片 (无锈、无杂质) 作为腐蚀对比, 研究试验过程中化学试剂对母材本身的影响。制作腐蚀试片及标准试片如图 2 所示。

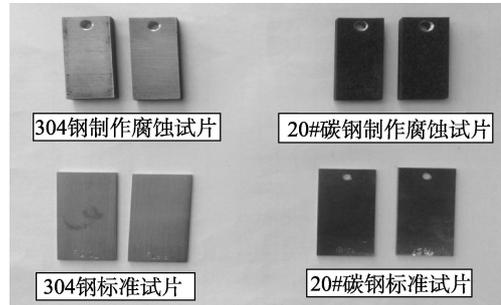


图 2 制作腐蚀试片及标准试片

1.2 静态酸洗试验

静态酸洗试验采用旋转挂片试验装置, 装置如图 3 所示。



图 3 旋转挂片试验装置

通过恒温水浴保持烧杯中试剂的温度, 本研究将试片安装在旋转挂片装置中, 通过马达传动使试片以 0.3 m/s~0.4 m/s 的线速度旋转, 增强试片与试剂间的动态接触, 进行 6 h~10 h 试验后取出。取出后, 用蒸馏水冲洗, 滤纸擦拭并吸干, 再在无水乙醇中浸泡约 3 min, 置于干净滤纸上, 在干燥器中 2 h 以上, 称量。

试验过程中选用的化学试剂如表 1 所示。

表 1 静态试验用化学试剂

序号	试剂 (不加缓蚀剂)	试剂 (加缓蚀剂)	试验温度/°C
1	盐酸 4%	盐酸 4%+0.3%缓蚀剂	55
2	盐酸 7%	盐酸 7%+0.3%缓蚀剂	55
3	EDTA 4%	EDTA 4%+0.3%缓蚀剂	90
4	EDTA 8%	EDTA 8%+0.3%缓蚀剂	90
5	氨基磺酸 5%	氨基磺酸 5%+0.3%缓蚀剂	55
6	氨基磺酸 10%	氨基磺酸 10%+0.3%缓蚀剂	55
7	柠檬酸 4%	柠檬酸 4%+0.3%缓蚀剂	90
8	柠檬酸 8%	柠檬酸 8%+0.3%缓蚀剂	90
9	羟基乙酸 3%+甲酸 1%	羟基乙酸 3%+甲酸 1%+0.3%缓蚀剂	90
10	羟基乙酸 4%+甲酸 2%	羟基乙酸 4%+甲酸 2%+0.3%缓蚀剂	90

1.3 动态试验台冲洗试验

动态冲洗试验台如图 4 所示, 试验装置主要包括一

个试验储存箱、一台冲洗泵及两列试片安装管。试验采用的化学试剂如表 2 所示。

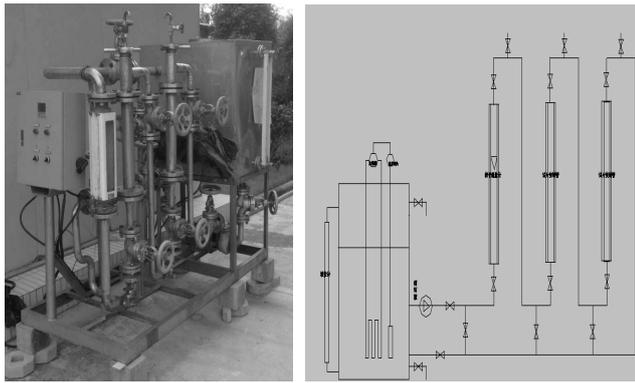


图 4 动态冲洗试验装置

表 2 动态冲洗试验用化学试剂

序号	试剂	温度/℃	清洗时间/h
1	EDTA 6.5%+0.3%缓蚀剂	90	5
2	柠檬酸 6.5%+0.3%缓蚀剂	90	5
3	羟基乙酸 3.5%+甲酸 1.5%+0.3%缓蚀剂	90	5
4	氨基磺酸 10%+0.3%缓蚀剂	55	5.5

本研究将相关制作片及标准片固定在试片安装管内,进行 5 h 左右的循环动力冲洗。冲洗结束后取出试片进行称重分析。

表 3 20#碳钢酸洗试验减重结果

酸洗剂	浓度/%	制作片(缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	制作片(无缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片(缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片(无缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹
氨基磺酸	5	0.154 3	1.810 3	0.030 1	0.501 2
氨基磺酸	10	0.178 7	2.146 8	0.039 1	0.514 2
HCL	4	0.231 5	0.506 4	0.030 5	0.122 8
HCL	7	0.251 6	0.862 5	0.035 6	0.254 4
EDTA	4	0.196 3	0.474 3	0.087 5	0.229 4
EDTA	8	0.209 2	0.455 5	0.057 3	0.199 7
柠檬酸	4	0.186	1.421 7	0.030 8	0.607 7
柠檬酸	8	0.197 1	1.682 9	1.682 9	0.499
甲酸乙酸	1&3	0.255 3	1.217	0.040 9	0.707 8
甲酸乙酸	2&4	0.235	1.491	0.052 5	0.635 2

表 4 304 不锈钢酸洗试验减重结果

酸洗剂	浓度/%	制作片(加缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	制作片(无缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片(缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片(无缓蚀剂)/ g·(m ² ·h) ⁻¹
氨基磺酸	5	0.000 7	0.000 6	0.000 1	0.019 5
氨基磺酸	10	0.000 7	0.000 7	0.000 2	0.007 5
HCL	4	0.030 2	0.052 5	0.022 4	0.039 1
HCL	7	0.03	0.092 4	0.019 2	0.116
EDTA	4	0.001 3	0.000 9	0.000 1	0.000 1
EDTA	8	0.001 1	0.000 8	0.000 3	0.000 2
柠檬酸	4	0.001 3	0.001 6	0.000 1	0.001 6
柠檬酸	8	0.000 9	0.000 9	0.000 1	0.000 1
甲酸乙酸	1&3	0.002 6	0.004 2	0.000 5	0.001 2
甲酸乙酸	2&4	0.003 2	0.004 9	0.002 5	0.001 6

1.4 钝化再防腐试验

钝化再防腐试验主要对比在 20 种工况下, EDTA、柠檬酸、甲酸乙酸、HCL 4 种酸洗剂, 及联氨、双氧水、磷酸盐 3 种钝化剂相互组合后的再防腐能力。试验分为大气曝露试验(空气环境放置 7 d)和喷水曝露试验(表面喷水放置 7 d), 分别验证干态、湿态条件下各类试片的再防腐能力。

2 试验结果分析

2.1 静态酸洗试验结果

静态酸洗试验中, 本研究采用氨基磺酸、HCL、EDTA、柠檬酸、甲酸乙酸 5 种酸洗剂, 并分别试验了各种酸洗剂有无添加缓蚀剂的工况。试验结果主要衡量酸洗剂对 20#碳钢的除锈能力及酸洗剂对 304 不锈钢的腐蚀影响, 采用的 20#碳钢及 304 不锈钢标准片, 主要用来衡量酸洗剂对纯质母材的腐蚀能力。通过试验过程中制作片的减重(减重越多, 酸洗效果越好)及标准片的减重(减重越少, 对母材腐蚀越弱)情况来判断各种试验工况下的试验效果。酸洗试验结果主要如表 3、表 4 所示。

2.1.1 酸洗试剂浓度影响

两种浓度酸洗试剂的试验结果表明:随着酸洗试剂浓度的增大,碳钢的除锈效果有所增加,但对于母材的腐蚀也随之增加。从酸洗除锈的效果来看,低浓度试剂的效果完全可以满足清洗要求。因此,为了保证酸洗效果,同时尽量减少对于母材的腐蚀影响,应尽量使用浓度较低的酸洗试剂进行冲洗。

2.1.2 缓蚀剂影响

从表 3 和表 4 中可以看出,缓蚀剂^[10]对于酸洗过程有着较为重要的影响。不加缓蚀剂的试验工况下,尽管除锈能力强(材料减重较多),但对于母材的腐蚀要比加缓蚀剂的工况大很多(标准片的试验),这样会对母材本身造成一些损伤。因此在酸洗过程中,通过在清洗液中添加适量的缓释剂(一般建议为 0.4% 左右),能

够大大降低清洗液对金属的腐蚀速度,同时又不会降低清洗液对水垢或沉积物的清洗能力,在整个清洗过程中都有抑制腐蚀的能力,并使金属表面不发生点腐蚀,对金属的机械性能和金相组织无影响。

2.1.3 酸洗剂选择分析

对于常规岛二回路而言,主要的铁锈存在于 20#碳钢管道上,因此评价酸洗剂优劣的重要标准为该酸洗试剂对于 20#碳钢的除锈能力。从表 3 中 5 种酸洗试剂对于 20#碳钢的酸洗效果可以看出:5 种试剂的酸洗除锈效果最优的为 HCL、其次分别为甲酸乙酸、EDTA、柠檬酸、氨基磺酸。使用氨基磺酸为酸洗剂的酸洗效果照片如图 5 所示,从图 5 中可以看出,用氨基磺酸酸洗后的 20#碳钢制作片效果较差,不能将铁锈完全除去,因此,氨基磺酸不适合作为 20#碳钢的除锈酸洗试剂。

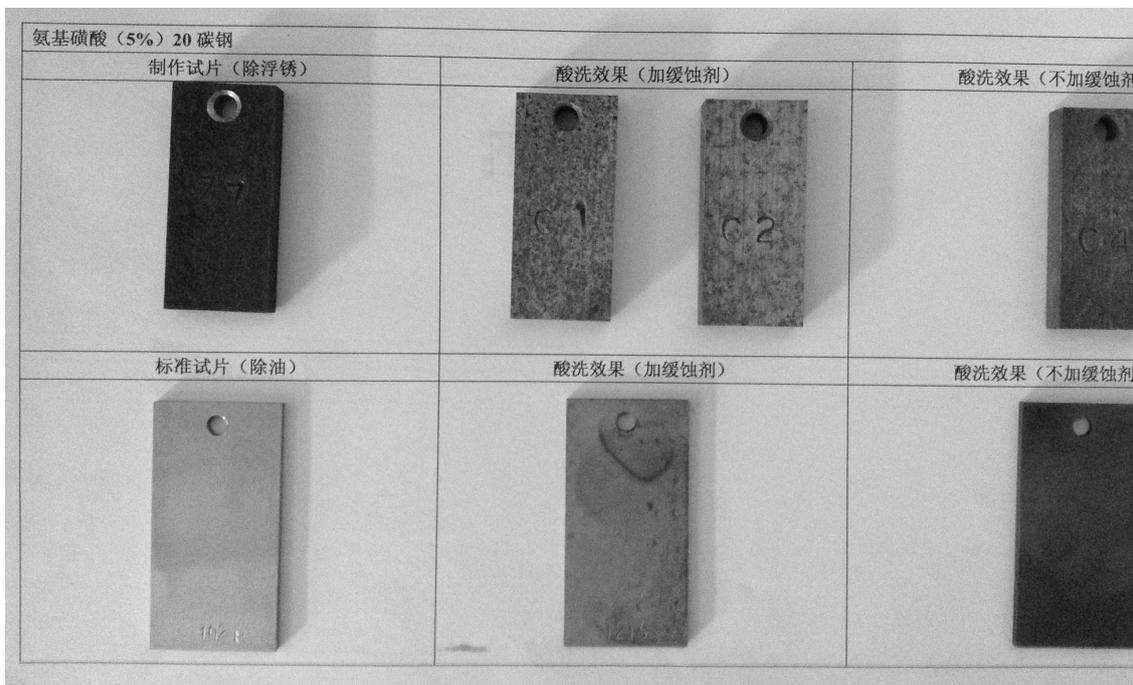


图 5 20#碳钢氨基磺酸洗除锈效果

对于 304 不锈钢而言,由于不锈钢本身不存在锈蚀,对于酸洗剂的考量主要在于酸洗剂对其造成的腐蚀影响。由于系统内主要存在的管材为 20#碳钢和不锈钢,要尽量选择对不锈钢腐蚀较小的酸洗剂进行冲洗。从表 4 可以看出,按照酸洗剂对 304 不锈钢的腐蚀量由小到达排列依次为氨基磺酸(由于酸洗效果较差,不建议使用)、EDTA、柠檬酸、甲酸乙酸、HCL。其中 HCL 对于不锈钢的腐蚀尤为明显,因此如果系统内存在不锈钢材质的管道或设备,尽量不使用 HCL 作为酸洗剂。

2.2 动态试验台冲洗试验结果

根据静态试验的结果, HCL 对不锈钢具有明显腐

蚀作用,因此本研究采用 EDTA、柠檬酸、甲酸乙酸、氨基磺酸 4 种试剂进行动态酸洗(加缓蚀剂),作为化学冲洗的小型工业验证试验,以及与静态试验结果作对比。20#碳钢、304 不锈钢在 4 种酸洗剂工况下的动态冲洗试验结果分别如表 5、表 6 所示。

表 5 20#碳钢动态冲洗试验减重结果

酸洗剂	浓度/%	制作片/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片/ g·(m ² ·h) ⁻¹
EDTA	6.28	0.469	0.096 6
柠檬酸	6.51	0.316 1	0.063 3
甲酸&乙酸	1.25&3.63	0.392 3	0.095 3
氨基磺酸	7.69	0.364 1	0.024 9

表 6 304 不锈钢动态冲洗试验减重结果

酸洗剂	浓度/%	制作片/ g·(m ² ·h) ⁻¹	标准片/ g·(m ² ·h) ⁻¹
EDTA	6.28	0.000 2	0
柠檬酸	6.51	0.001 2	0
甲酸乙酸	1.25&3.63	0.003 8	0.001 6
氨基磺酸	7.69	0.008 9	0.005 2

2.2.1 动态冲洗效果分析

结合表 5 及静态酸洗的试验结果表 3 可以看出：在酸洗试剂浓度相当的情况下，动态冲洗过程中 20#碳钢制作片及标准片的减重均大幅增加，说明动态冲洗过程中由于冲洗流速的加大，试剂对于试片的化学作用进一步增强，最终使得酸洗除锈效果显著加强，这也导致酸洗剂对于母材本身的腐蚀效果增强。但从动态冲洗后制作片的表面效果来看，该腐蚀作用并不影响冲洗管材的质量。

2.2.2 动态试验与静态试验结果匹配性分析

从动态冲洗试验的结果（表 5）可以看出：EDTA、甲酸乙酸酸洗后减重较大，除锈效果略佳，柠檬酸、氨基磺酸的酸洗效果较差。其中氨基磺酸的动态酸洗效果相比静态有了显著增强，但经过氨基磺酸冲洗后的 20#碳钢制作片表面仍有可见的锈迹未能除去。其余 3 种试剂清洗后，20#碳钢制作片表面均无明显铁锈，效果较好。

上述试验结果与静态酸洗试验基本匹配。因此，可以认为静态酸洗与动态冲洗过程所得结果具有较好的一致性，后续可以通过静态试验进行试剂的选择及冲洗效果的预估。

2.2.3 酸洗试剂系统内残余浓度分析

酸洗过程结束后需要将残余的试剂冲出，以消除残留的化学试剂对系统的不良影响^[11]。对于核电来说，由于要考虑对蒸汽发生器保护的要求，水质要求将更加严格^[12]。

试验后的清洗过程中每冲完一水箱清水（等同于动态酸洗过程中化学试剂的体积）均进行一次浓度测量，结果如表 7 所示。从取样结果来看：通过清水冲洗的方

表 7 化学试剂残余浓度监测表

	EDTA	柠檬酸	甲酸乙酸	氨基磺酸
试验时	6.28%	6.51%	1.25%&3.63%	7.69%
1 倍清水 冲洗后	0.16%	0.14%	0.03%&0.05%	0.19%
2 倍清水 冲洗后	0.01%	0.01%	0.01%&0.01%	0.01%
3 倍清水 冲洗后	检测不出	检测不出	检测不出	检测不出
4 倍清水 冲洗后	检测不出	检测不出	检测不出	检测不出

法均能去除系统内化学试剂的残余量。具体到量化角度看，当冲洗的清水体积达到 3 倍原试剂体积时，系统内已几乎检测不出残余。因此利用上述的化学试剂进行冲洗后仅用清水就可以去除系统内的化学残留，不会存在化学残留对系统甚至整个机组造成不良影响^[13]。

2.3 钝化再防腐试验结果

2.3.1 20#碳钢再防腐能力试验结果分析

20#碳钢在空气暴露及喷水暴露试验后的增重结果如表 8 所示。

表 8 20#碳钢钝化再防腐试验结果表

序号	防腐方法	空气暴露 增重效果 /(g·m ⁻²)	喷水暴露 增重效果 /(g·m ⁻²)
1	仅除油后无钝化	0.005 3	0.006 3
2	仅联氨钝化	0.006 1	0.007 3
3	仅双氧水钝化	0.021 7	0.029 8
4	仅磷酸盐钝化	0.006 3	0.007 7
5	仅 EDTA 清洗后无钝化	0.006 4	0.006 5
6	仅柠檬酸清洗后无钝化	0.009 8	0.010 5
7	仅甲酸乙酸清洗后无钝化	0.009 3	0.009 6
8	仅盐酸清洗后无钝化	0.012 5	0.012 6
9	EDTA 清洗+联氨钝化	0.002 7	0.003 1
10	EDTA 清洗+双氧水钝化	0.004 6	0.004 9
11	EDTA 清洗+磷酸盐钝化	0.003 1	0.004 1
12	柠檬酸清洗+联氨钝化	0.002 9	0.003 4
13	柠檬酸清洗+双氧水钝化	0.004 1	0.004 7
14	柠檬酸清洗+磷酸盐钝化	0.003 1	0.003 9
15	甲酸乙酸清洗+联氨钝化	0.001 4	0.002 7
16	甲酸乙酸清洗+双氧水钝化	0.003 9	0.004 0
17	甲酸乙酸清洗+磷酸盐钝化	0.002 7	0.003 0
18	盐酸清洗+联氨钝化	0.002 5	0.003 1
19	盐酸清洗+双氧水钝化	0.004 1	0.004 2
20	盐酸清洗+磷酸盐钝化	0.001 8	0.002 4

对结果进行分析，可以得到以下结论：

(1) 20#碳钢试片进行酸洗后再进行钝化可以达到最强的再防腐能力；

(2) 仅仅钝化处理的试片再防腐能力并不强，这是由于虽然钝化过程会在试片表面形成氧化膜，但由于未将试片表面的铁锈出去，原有的锈蚀将持续加深；

(3) 单纯对比多种钝化剂的效果，联氨是一种相对较好的钝化剂；

(4) 对仅用酸洗处理过的试片进行对比，EDTA 洗过的试片增重较少，说明 EDTA 本身具有一定的钝化作用；

(5) 20#碳钢材料在锈蚀到一定程度后, 形成一定的保护膜, 腐蚀速率较慢; 酸洗后试片表面的保护膜已经被破坏, 长时间处于空气或潮湿环境会重新被腐蚀;

(6) 喷水暴露试验的试片增重大于干燥试片, 说明潮湿的环境不利于清洗后管材的保养。

2.3.2 304 不锈钢再防腐能力分析

对于 304 不锈钢而言, 本身就存在防锈能力。在试验过程中也发现, 再防腐试验前后几乎无增重, 因此可以认为不锈钢管道不存在保养的问题, 且钝化剂对不锈钢的腐蚀影响也几乎可以忽略不计, 选择清洗方案时仅考虑前述酸洗剂对不锈钢的腐蚀影响即可。

3 结束语

本研究通过试验方式对化学清洗在核电二回路联合冲洗中的应用进行了可行性研究, 试验过程中通过分析静态试验、动态试验及再防腐试验的试验数据, 得出以下的结论:

(1) 化学试剂的选择。综合各种试验效果, 并结合实际冲洗的流程角度来看, 本研究认为 EDTA 是一种较佳的化学清洗试剂;

(2) 静态试验与动态试验的匹配。静态试验与动态试验结果具有较好的匹配性, 后续可以通过静态试验进行实际冲洗试剂的选择及冲洗效果的预估;

(3) 化学清洗后的系统保养。化学清洗后应能短时间内投运系统或对系统进行保养, 防止系统的二次腐蚀; 保养尽量使用湿保养(一般加联氨溶液), 若无法进行湿保养, 应保证系统内的干燥, 尽量减少清洗后的再腐蚀;

(4) 化学清洗后的残余试剂处理。通过对清洗过程的取样浓度测量可以发现: 上述化学试剂均能比较容易在清水冲洗过程中排出系统而无需其他手段, 因此化

学试剂在系统内的残留可以去除, 不会影响后续系统的运行。

参考文献(References):

- [1] 冯荣彬. 火电机组热力系统 EDTA 化学清洗[J]. 电力科技与环保, 2013, 29(3): 41-44.
- [2] 冯荣彬, 陈泽峰. 火电机组锅炉化学清洗应注意的问题[J]. 清洗世界, 2010, 26(3): 36-39.
- [3] 夏小娇, 温菊花, 马韦刚, 等. 田湾核电站冷停堆过程中蒸汽发生器二次侧化学清洗配方研究[J]. 核动力工程, 2013, 34(3): 156-158
- [4] 王会仲, 肖国林, 刘匡时. 蒸汽发生器二次侧化学清洗工艺[J]. 核动力工程, 1997, 18(4): 375-379
- [5] 张孟琴, 赵 辉, 张宾永, 等. 电厂腐蚀控制技术—核电厂蒸汽发生器化学清洗工程试验[J]. 中国原子能科学研究院年报, 1997(1): 84.
- [6] 丁训慎. 核电厂蒸汽发生器的 EDTA 化学清洗[J]. 清洗世界, 2009, 25(3): 1-5.
- [7] 韩 斌, 李 锋, 王旭初. 蒸汽发生器化学清洗的研究[J]. 核标准计量与质量, 2012(4):45-52
- [8] DL/T 561-1995. 火力发电厂水汽化学监督导则[S]. 北京: 中国电力出版社, 1995.
- [9] DL/T 794-2012. 火力发电厂锅炉化学清洗导则[S]. 北京: 中国电力出版社, 2012.
- [10] 李 强. 缓蚀剂 ETA 在核电站二回路水处理中应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学核科学与技术学院, 2005.
- [11] GB 8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [12] 陶 钧, 孔德萍. 秦山核电厂二回路系统水化学的改进[J]. 中国工程科学, 2008, 10(1): 91-96.
- [13] 秦建华. 秦山第二核电厂二回路水质问题及对策研究[D]. 上海: 上海交通大学机械与动力工程学院, 2008.

[编辑: 李 辉]

本文引用格式:

郭东辉, 李继兵, 桑钱锋. CPR1000 核电机组二回路管道化学清洗试验研究[J]. 机电工程, 2017, 34(10): 1106-1111.

GUO Dong-hui, LI Ji-bing, SANG Qian-feng. Chemical cleaning for second loop of CPR1000 nuclear power plant[J]. Journal of Mechanical & Electrical Engineering, 2017, 34(10): 1106-1111.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>