

**CNIC-01677**  
**IAE-0206**

核电厂蒸汽发生器淤渣化学清洗  
**CHEMICAL CLEANING FOR SLUDGE IN STEAM  
GENERATOR OF NUCLEAR POWER PLANT**  
*(In Chinese)*

中国核情报中心  
China Nuclear Information Centre

CNIC-01677  
IAE-0206

## 核电厂蒸汽发生器淤渣化学清洗

张孟琴 陆玉成 张宾永 于晶华

(中国原子能科学研究院反应堆工程研究设计所, 北京, 102413)

### 摘 要

概述了淤渣对蒸汽发生器(SG)传热管的腐蚀损坏, 化学清洗技术维护核电厂SG传热管完整性的作用以及各国核电厂SG采用化学清洗技术的概况。介绍了研制出的适用于我国核电厂SG化学清洗的化学清洗剂(以EDTA为主)和工艺(温度低于100℃)及其工程应用技术: PWR SG二次侧管束区和全管束区化学清洗剂组分及化学清洗工艺, 化学清洗过程监测技术(有效性监测方法和安全性监测方法), 化学清洗废液处置方式和核电厂化学清洗系统。提出了预防核电厂SG二次侧内淤渣沉积的措施和建议, 简要介绍正在进行的二回路水化学优化的研究工作。

**关键词:** 蒸汽发生器 淤渣 化学清洗 腐蚀 水化学

# **Chemical Cleaning for Sludge in Steam Generator of Nuclear Power Plant**

*(In Chinese)*

ZHANG Mengqin LU Yucheng ZHANG Binyong YU Jinghua  
(China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413)

## **ABSTRACT**

The sludge induced corrosion damage to secondary side of tubes of Steam Generator (SG), effect of chemical cleaning technique on maintenance integrity of tubes of SG NPP and use of chemical cleaning technique in SG NPP have been summarized. The engineering technique of chemical cleaning for removing sludge in secondary side of SG NPP has been studied and qualified by CIAE (China Institute of Atomic Energy). Chemical cleaning engineering technique is introduced (main agent is EDTA, temp. < 100 °C), including chemical cleaning technology for tube plate and full tube nest of secondary side of SG, the monitoring technique of chemical cleaning process (effectiveness and safety), the disposal method of wastage of chemical cleaning, the system of chemical cleaning. The method for preventing sludge deposition in secondary side and the research on advanced water chemistry of secondary loop are introduced.

**Key words:** Steam Generator, Sludge, Chemical cleaning, Corrosion, Water chemistry

## 引言

核电厂功率损失中有 80% 是由蒸汽发生器 (Steam Generator, SG) 损坏引起的。核电厂运行期间二回路系统材料的腐蚀产物进入 SG 二次侧, 蒸发、浓集沉积在传热管、管板和支撑板上及支撑板与传热管隙缝之间。由于沉积物中浓集了大量有害杂质离子(如  $\text{Cl}^-$ )。SG 排污不可能把由于蒸发而浓集的腐蚀产物完全排掉, 随着核电厂运行时间增长, SG 二次侧内沉积的腐蚀产物就越来越多。在沉积层内, 有害杂质离子发生显著浓缩, 浓缩系数达到  $10^4 \sim 10^6$ , 导致沉积物下面材料发生各种类型腐蚀损坏(应力腐蚀、晶间腐蚀、凹陷、耗蚀、点蚀、均匀腐蚀等), 因此 SG 二次侧内的沉积物严重影响了 SG 的性能(传热管的完整性、传热效率和 SG 的水位控制)。

清除 SG 内淤渣的方法有水力冲洗和化学清洗。至今为止, 已有五、六十座 SG 进行了化学清洗, 化学清洗能有效除去管板区、全管束区、隙缝中沉积的淤渣, 减缓和防止腐蚀。化学清洗已被各国专家公认为延长 SG 使用寿命的有效措施之一。

世界上已有 60% PWR 核电厂采用新型的碱化剂作为二回路 pH 控制剂, 代替  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4$  全挥发处理, 作为预防 SG 内淤渣沉积的措施。化学清洗除去 SG 二次侧沉积的淤渣和改进二回路水化学也是我国核电厂迫切需求的技术。本文介绍 1990~2000 年我们在中国核工业集团公司和秦山核电公司支持下进行的 SG 化学清洗工艺实验室研究<sup>[1]</sup>、中型规模试验研究<sup>[2]</sup>、秦山核电厂 (300 MWe) SG 化学清洗工程验证和蒸汽发生器化学清洗工程技术研究, 以及这些研究而得到的适用于我国核电厂 SG 化学清洗的工程应用技术。

## 1 秦山核电厂 (300 MWe) SG 结构、材料、淤渣特征

秦山核电厂 (300 MWe) 蒸汽发生器 (SG) 型式为立式, 传热管为 U 型管。是传热面与汽水分离包容于一体内的自然循环饱和蒸汽发生器。传热管与管板采用胀焊连接, 管子胀焊在管板中。直段传热管用六块支撑板支撑。支撑板采用四叶梅花孔结构。管束弯管部分由 U 型防振条组成的防振架固定。

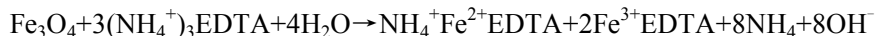
蒸汽发生器二次侧主要结构材料包括: 传热管材料 800 合金, 壳体和管板材料 S271 低合金钢, 支撑板材料 405 不锈钢, 防振条材料 600 合金等。

秦山核电厂 (300 MWe) 第四次停堆换料期间蒸汽发生器 A 和 B 二次侧管板区视频检查结果显示蒸汽发生器 A ( $\text{SG}_A$ ) 管板上沉积淤渣最大厚度为 60 mm, 传热管壁结垢最大厚度为 0.5~1.0 mm, 几乎全部传热管表面有结垢, 且表面粗糙, 有些区域的结垢已成片剥落或即将剥落, 少数传热管外表面有凸瘤状沉积物。热侧传热管结垢比冷侧严重。管板中心管廊的中心部位有明显的淤渣堆积。淤渣中夹杂有各种形态特征的从传热管上剥落下来的截面呈圆弧形的条状或片状结垢。

水力冲洗到蒸汽发生器 A 和 B 的管板上, 分别冲出 121 kg 和 134 kg (湿重) 淤渣, 视频检查看到 SG 管板区仍有大量淤渣沉积。冲出的淤渣呈黑色, 有磁性, 含有  $2.5 \text{ mm} \times 4.4 \text{ mm} \times 3.8 \text{ mm}$  的硬颗粒,  $15 \text{ mm} \times 4.32 \text{ mm} \times (0.5 \sim 0.6) \text{ mm}$  的有弧度的树皮状条状物。经分析, SG 内淤渣为立方结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量为 95%~100%。

## 2 化学清洗基本原理概述

化学清洗剂组分由清洗剂 EDTA、助溶剂、缓蚀剂 D<sub>4</sub> 和 pH 调节剂组成。化学清洗除去 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的主要反应是：



通过上述反应，使沉积的淤渣 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 EDTA 形成可溶络合物 Fe<sup>3+</sup>-EDTA 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Fe<sup>2+</sup>EDTA，随着溶液排出 SG 外。

由于 Fe<sup>3+</sup>-EDTA 和 Fe<sup>2+</sup>-EDTA 形成，使 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>，Fe<sup>2+</sup>/Fe 的氧化还原电位下降，加速材料腐蚀，因此加入缓蚀剂 D<sub>4</sub>（专门研制），抑制清洗过程清洗剂对材料（A<sub>3</sub>，S<sub>271</sub>）的腐蚀，缓蚀率约为 96%。

为了有效、安全地进行化学清洗，采用以 EDTA 为主的清洗剂的 pH 值为 7 左右，为此必须加入助溶剂，使 EDTA 对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶解率从 50% 提高到 98%（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 17.5 g/L）。

## 3 核电厂 SG 淤渣化学清洗工程应用技术

SG 二次侧化学清洗工程应用技术研究以秦山核电厂（300 MWe）SG 为模式，采用秦山核电厂（300 MWe）SG 二次侧的淤渣和材料及其构件进行工程试验。工程试验在化学清洗工程试验回路上进行。SG 二次侧化学清洗工程应用技术包括：SG 管板区、全管束区化学清洗工艺及实施过程，化学清洗过程监测方法及系统（有效性监测、安全性监测），化学清洗废液处置，化学清洗系统，化学清洗工程验证等。

### 3.1 SG 管板区、全管束区化学清洗应用技术

#### 3.1.1 化学清洗工程试验结果

在工程试验回路（见图 1）上进行了模拟核电厂 SG 管板区、全管束区的化学清洗工程过程的多次试验。化学清洗过程中定时取样测定 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶解量、EDTA 剩余量、清洗液 pH 值（见图 2），清洗效率达 90% 以上。化学清洗工程试验材料腐蚀监测表明：传热管材料 800 合金、防振条材料 600 合金、结构材料 0Cr18Ni9Ti 无应力腐蚀发生。管板和壳体材料 S<sub>271</sub> 低合金钢及其焊缝，结构材料 A<sub>3</sub> 碳钢和 20<sup>#</sup> 钢的腐蚀减薄最大为几十个 μm。支撑板 405 不锈钢的腐蚀减薄可忽略不计。工程试验得出有效、安全的化学清洗工艺及过程。

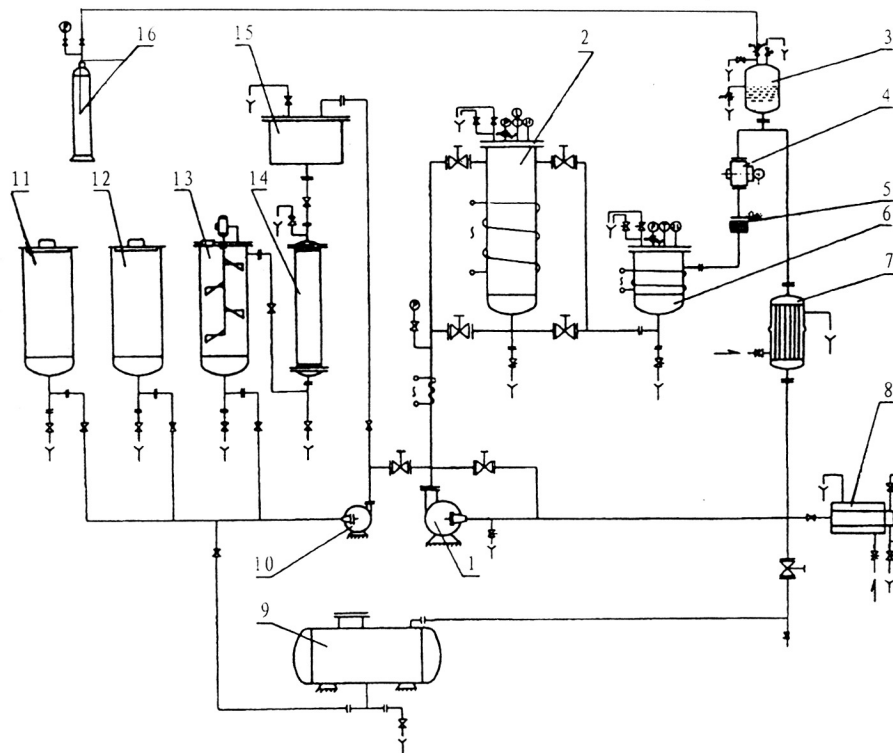
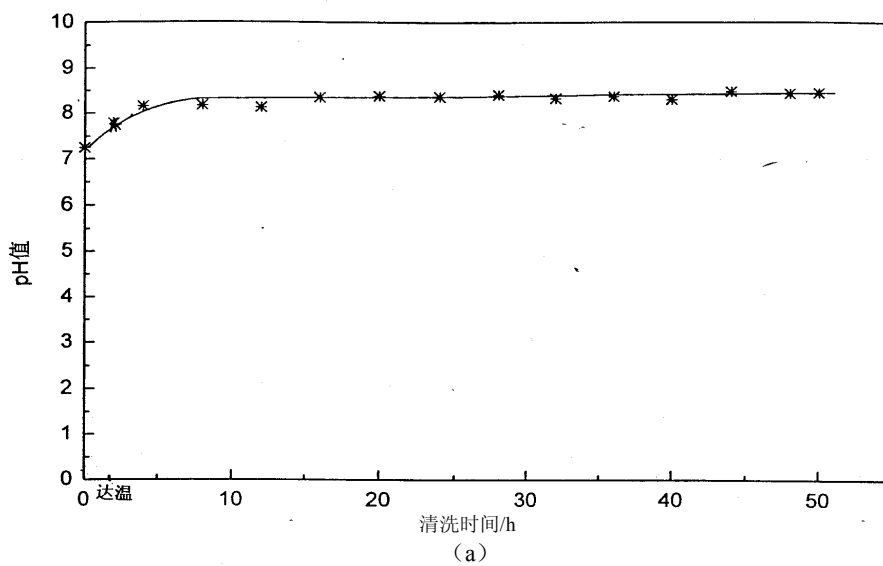


图 1 化学清洗工程试验回路示意图

- 1——主泵；2——模拟试验装置 I；3——膨胀箱；4——流量计；5——过滤器；6——模拟试验装置 II；  
 7——冷凝器；8——取样器；9——废液箱；10——注水泵；11——钝化箱；12——漂洗箱；  
 13——清洗剂混料箱；14——离子交换床；15——高位水箱；16 氮气钢瓶。



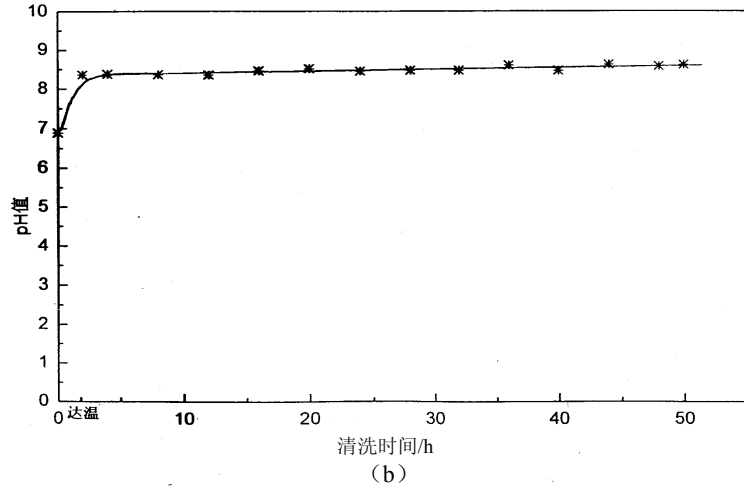


图 2-1 化学清洗过程溶液 pH 值随时间变化曲线

(a) 工艺 7 (b) 工艺 8

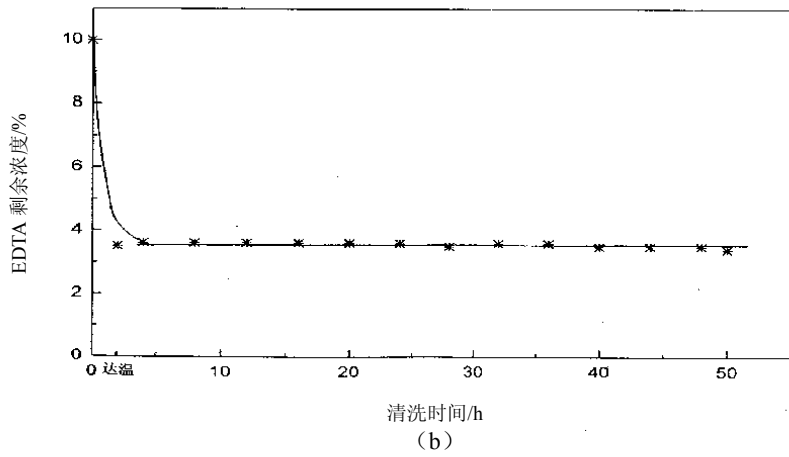
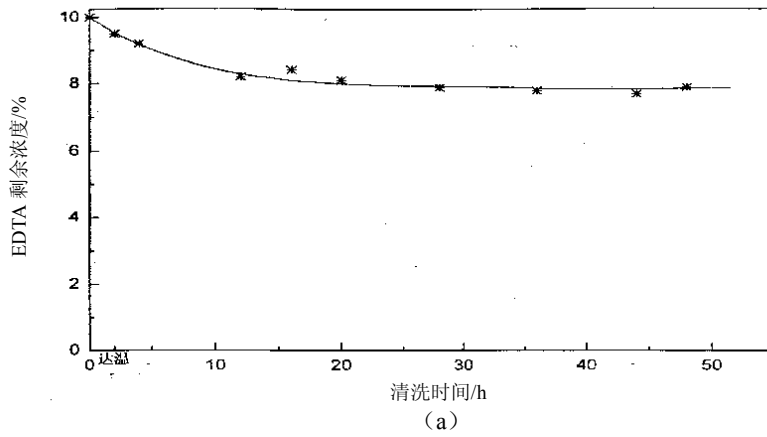
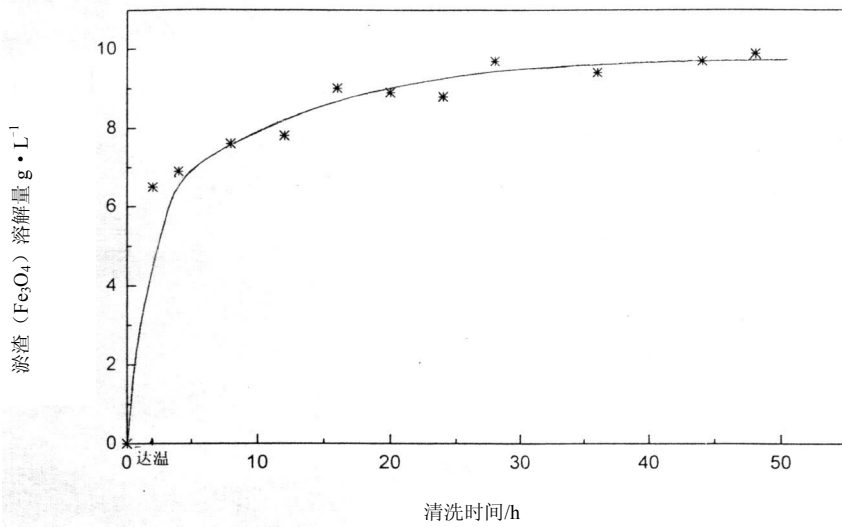
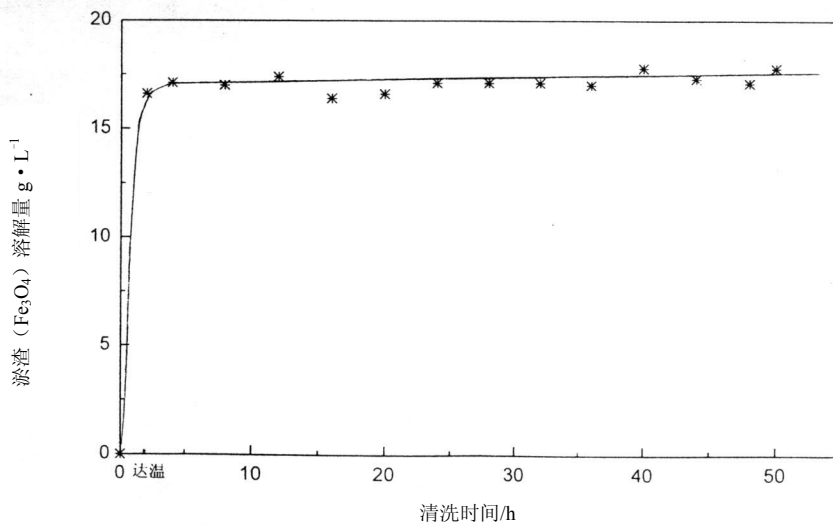


图 2-2 化学清洗过程清洗剂 EDTA 剩余浓度随时间变化曲线

(a) 工艺 7 (b) 工艺 8



(a)



(b)

图 2-3 化学清洗过程淤渣(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)溶解量随时间变化曲线  
(a) 工艺 7 (b) 工艺 8

### 3.1.2 SG 管板区、全管束区化学清洗工程应用工艺及过程

用于核电厂蒸汽发生器二次侧管板区、全管束区淤渣化学清洗工艺包括三个步骤：清洗、漂洗、钝化。

#### (1) 清洗

清洗剂：10%EDTA+1%助溶剂+缓蚀剂 D<sub>4</sub>，pH~7；

温度：93±5 °C；



流速：~0.03 m/s (或其它搅动清洗液方法)；

时间：决定于蒸汽发生器清洗区域沉积的淤渣量及致密程度；

清洗终点判断：当清洗液中 Fe 的溶解量和剩余 EDTA 含量达到恒定值，Fe 含量接近估计值时，表明清洗完成。

### (2) 漂洗

清洗剂：0.06%，pH~10；

温度：室温；

流速：~0.03 m/s (或者其它搅动溶液方法)；

漂洗时间：1 h/次，通常 3~4 次；

漂洗终点：当漂洗液中剩余 EDTA 浓度<0.01%时，漂洗结束。

### (3) 钝化

钝化剂：0.06%，pH~10；

温度：60±5 °C；

流速：~0.03 m/s (或者其它搅动溶液方法)；

时间：8 h。

用于核电厂蒸汽发生器清洗的主要清洗剂组分 EDTA 要满足核电厂的要求。SG 结构材料在化学清洗过程中的腐蚀要满足核电厂的要求。

## 3.2 化学清洗过程监测技术

化学清洗过程监测技术包括：化学清洗过程清洗效率和终点判断监测方法（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶解量和剩余 EDTA 含量测定方法），材料腐蚀监测方法（电化学法和重量法）。

### 3.2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶解量测定方法——比色法

测定 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶解量的基本原理是：在化学清洗液中，Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>与 EDTA 以可溶性络合物形式存在。Fe<sup>2+</sup>-EDTA 的 lgK<sub>稳</sub>=14.32，Fe<sup>3+</sup>-EDTA 的 lgK<sub>稳</sub>=25.1。因此，首先将 Fe<sup>3+</sup> 还原成 Fe<sup>2+</sup>，以降低铁与 EDTA 络合的稳定性。当 pH=4.5~6.0 时，EDTA 不影响铁的测定。在此条件下，Fe<sup>2+</sup>与邻菲罗啉反应生成 lgK<sub>稳</sub>=21.3 的红色络合物，该体系是测量微量铁的较灵敏的稳定显色体系。用可见光分光光度计在 505 nm 波长处测其吸光度，吸光度与铁浓度成正比，从标准线上可得清洗液中铁的含量。

此方法相对偏差±3%，最低测定溶解量的范围为 mg/L 级。

### 3.2.2 EDTA 剩余量测定方法——络合滴定法

EDTA 剩余量测定方法的基本原理是：钙标准溶液滴定化学清洗液时，与其中游离的 EDTA 形成络合物，并不使 Fe<sup>3+</sup>-EDTA，Fe<sup>2+</sup>-EDTA 离解。指示剂是酸性铬兰 K。在 pH=10 条件下，溶液从兰紫色变成暗红色时，达到滴定点。根据下面公式可计算出 EDTA 剩余含量：

$$C = \frac{C_1 V_1}{V}$$

式中：C——试样中 EDTA 剩余含量（mol/L）；

V——所取试样体积（ml）；

C<sub>1</sub>——钙标准溶液浓度（mol/L）；

$V_1$ ——滴定中所消耗的钙标准溶液体积 (ml)。

本方法使用常规的容量法分析器皿：滴定管、锥型瓶等。本方法相对偏差为±10%。  
测定范围为 0.005%~15%。

### 3.2.3 材料腐蚀监测方法——(电化学法和重量法)

#### 3.2.3.1 电化学法基本原理

电化学腐蚀是金属与电解液发生电化学作用的结果。金属溶解量与电量之间的关系服从法拉第定律。单位时间、单位面积上金属损失的重量 ( $K_{失重}$ ) 与腐蚀电流关系为：

$$K_{失重}(g/m^2 \cdot h) = 3.73 \times 10^{-4} i N \quad (1)$$

式中电流密度  $i$  的单位为  $\mu A/cm^2$ ， $N$  为当量数。

因此测出材料腐蚀时的腐蚀电流，即可计算出材料腐蚀率。

根据 Stern-Geary 方程，在材料腐蚀电位附近±10 mV 处，电流与电位呈线性关系，腐蚀电位处的腐蚀电流  $I_{corr}$  遵循下列方程式：

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2)$$

极化阻力  $R_p$  为线性极化曲线斜率，

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3)$$

$\beta_a$ ， $\beta_c$  为阳、阴极极化曲线斜率，称为塔菲尔常数。

$$\text{设 } B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

式 (3)，(4) 代入式 (2) 得：

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

因此用电化学测试系统测出  $R_p$ ， $\beta_a$ ， $\beta_c$  即可计算出腐蚀电流密度，利用公式 (1) 算出材料腐蚀率。

应用包括 M352 计算机软件的 M352 金属腐蚀测试系统直接测出线性极化阻力  $R_p$  值和单位面积的腐蚀电流  $I_{corr}$ ，应用公式 (1) 计算得出腐蚀率。

#### 3.2.3.2 重量法基本原理

重量法是评定金属均匀腐蚀程度的经典方法，金属腐蚀程度由样品的腐蚀前后重量变化 (减少或增加) 来评定。金属材料的重量减少按下式评定。

$$K_{失重} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 t} \quad (6)$$

式中： $K_{失重}$ ——腐蚀速率， $g/m^2 \cdot h$ ；

$g_0$ ——样品腐蚀前的重量, g;  
 $g_1$ ——样品腐蚀后的重量, g;  
 $S_0$ ——样品的表面积,  $m^2$ ;  
 $t$ ——腐蚀时间, h。

金属材料腐蚀后尺寸的变化用腐蚀深度表示:

$$D_{\text{深度}} = \frac{K_{\text{失重}} \times 8.76}{d} \quad (7)$$

式中:  $D_{\text{深度}}$ ——腐蚀深度指标, mm/a;

$d$ ——金属的密度,  $g/cm^3$ ;

常数 8.76 来自每年小时数 (8760) 除以 1000。

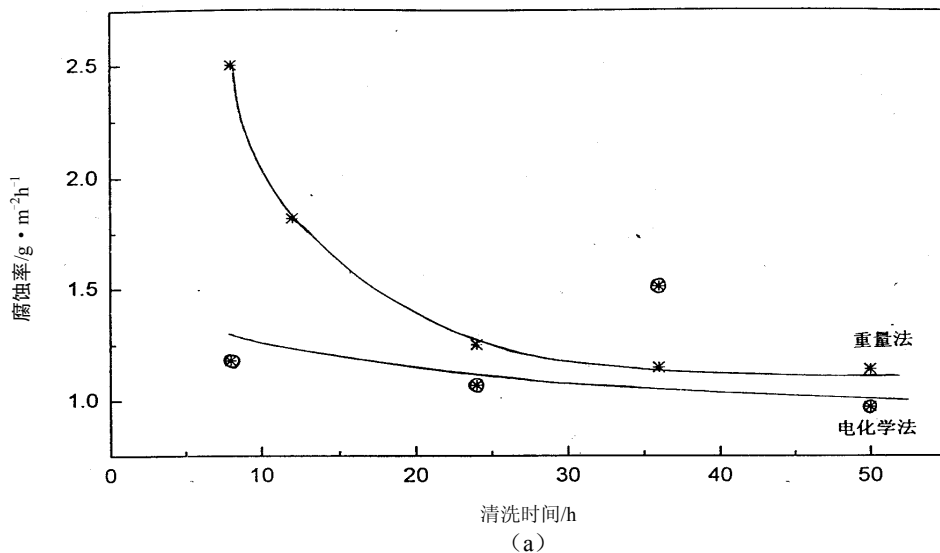
化学清洗过程中, SG 结构材料的安全性常用腐蚀率和腐蚀深度评定。

### 3.2.3.3 腐蚀监测方法工程验证

在实验室研究基础上专门设计了腐蚀试验盒和腐蚀电解池, 安装在工程验证试验回路上, 进行化学清洗过程中材料腐蚀监测方法 (电化学) 的工程验证。

工程验证试验 (工艺 7, 8) 过程中, 用 M352 金属腐蚀测试系统测定材料 ( $A_3, S_{271}$ ) 的  $R_p$  和  $I_{\text{corr}}$  值, 计算得出的腐蚀率、腐蚀深度, 与重量法测定得出的腐蚀率、腐蚀深度的数值进行比较。从图 3 看到电化学法和重量法测得的腐蚀率变化趋势相同。

根据材料在化学清洗过程中允许腐蚀值计算出相对应的  $I_{\text{corr}}$ , 作为化学清洗过程中控制值, 在化学清洗工程实施时, 用 M352 金属腐蚀测试系统监测  $I_{\text{corr}}$  值在控制值以下, 以确保化学清洗过程安全。同时可以在化学清洗过程中, 随时测定  $R_p, I_{\text{corr}}$  值, 及时计算出材料腐蚀值。



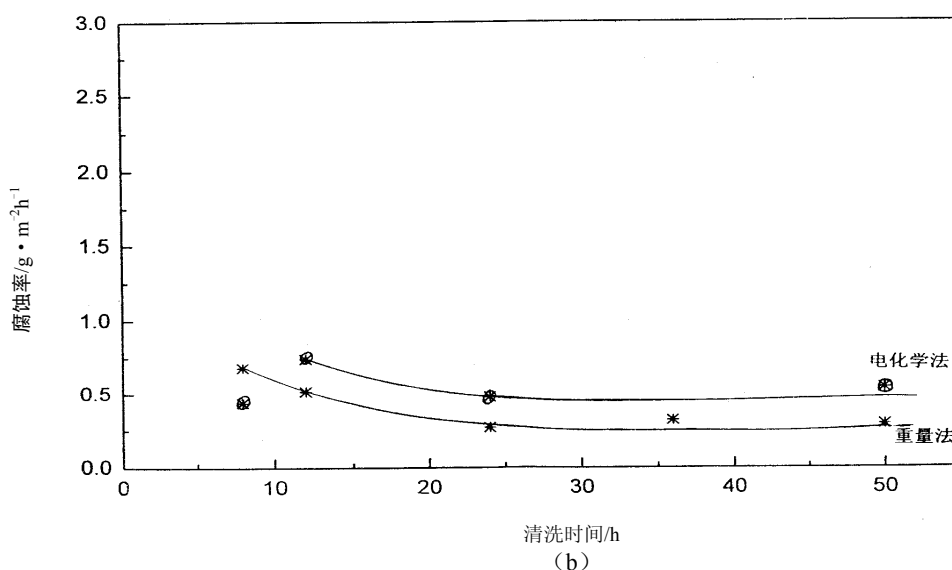


图3 材料腐蚀率随化学清洗时间变化曲线（电化学法和重量法）  
(a) 工艺7 (b) 工艺8

安装在工程试验回路上的腐蚀试样盒（5个）内装需要监测腐蚀的材料（A<sub>3</sub>, S<sub>271</sub>），在清洗过程中定时取出试样，直接评定材料腐蚀程度，这是直接的、经典的腐蚀评定方法。

化学清洗过程中，只要把电化学监测的电解池和腐蚀试样盒放置在有代表性的位置，能监测化学清洗过程中的材料腐蚀，确保SG的安全性。

### 3.3 化学清洗废液处置

化学清洗废液的主要组分是剩余EDTA和铁-EDTA络合物。漂洗、钝化废液主要组分是联氨和少量EDTA及其铁络合物。清洗液中EDTA在pH<5时，会沉淀出来，排放时要考虑这个因素。核电厂SG二次侧也可能有放射性，核电厂要根据放射性强度排入相应放射性废水管线。

根据清洗废液和漂洗、钝化废液性能，建议核电厂采用如下处置方式：漂洗、钝化废液直接排入废水排放系统。清洗废液可用酸沉淀出EDTA，将滤出沉淀的溶液用碱中和沉淀出Fe后，再进入废水排放系统，核电厂在排放化学清洗废水时，可根据核电厂废水排放系统和监督规程排入相应的废水排放系统。

### 3.4 核电厂蒸汽发生器二次侧化学清洗系统流程

核电厂蒸汽发生器二次侧化学清洗系统包括配料系统、化学清洗循环系统和监测系统。化学清洗循环系统包括加热系统和循环系统。核电厂蒸汽发生器二次侧化学清洗系统基本流程见图4。包括：加热器、循环泵、取样器、腐蚀监测器。从蒸汽发生器手孔进出的循环适用于蒸汽发生器管板区清洗。从人孔处进，手孔处出的循环适用于蒸汽发生器全管束清洗。配料系统主要包括：配料箱、搅拌器和注液泵。去离子水的供给与核电厂给水管道接通，废液排入核电厂相应管道。

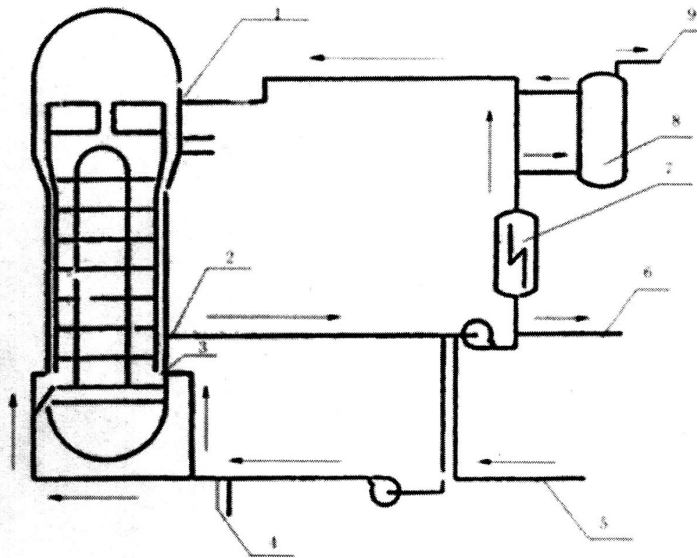


图4 SG化学清洗系统基本流程

- 1 ——人孔；2——手孔；3 ——排污；4——N<sub>2</sub>气；5——清洗液注入；  
6——废液排放；7——电加热；8——试样盒；9——化学分析。

#### 4 结束语

上述的蒸汽发生器 SG 化学清洗工程应用技术适用于我国 PWR 核电厂。根据秦山核电厂（300 MWe）停堆期间的视频检查，观察到的 SG 二次侧淤渣沉积情况逐年加重，以及水力冲洗的局限性，建议核电厂尽早进行 SG 的化学清洗。

要减少 SG 二次侧淤渣的沉积量，除了对 SG 进行化学清洗外，必须从根本上采取措施，防止核电厂二回路材料腐蚀。

现在世界上已有 60%核电厂采用低挥发性胺代替 NH<sub>3</sub>，作为二回路全挥发水处理的 pH 控制剂（碱化剂），美国有 80%PWR 核电厂采用低挥发性胺作为 pH 控制剂，其中 ETA 代替 NH<sub>3</sub> 的 PWR 占了 60%。投入 ETA 代替 NH<sub>3</sub> 作为二回路全挥发水处理的核电厂运行经验表明，可以降低汽、水两相区域铁含量 50%，降低二回路供水系统中 Fe 含量 20%~30%。

核电厂二回路采用了 ETA/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 水处理，可以大大降低 SG 二次侧淤渣沉积量，关于新型碱化剂 ETA 对二回路设备材料的防蚀作用研究，我们实验室正在进行。

通常，在核电厂改变水化学时进行 SG 二次侧全管束化学清洗，消除沉积物，改善原来被沉积物复盖的材料的环境，真正达到核电厂二回路水处理优化后材料环境被优化的目的。

SG 的化学清洗和二回路水化学优化已被认为是延长 SG 使用寿命和维护核电厂安全、经济运行的有效措施。

## 参 考 文 献

- 1 张孟琴, 张树丰, 潘庆春等. 压水堆核电站蒸汽发生器二次侧淤渣化学清洗. 中国核科技报告 CNIC-00806, IAE-0129, 1993  
(ZHANG Mengqin, ZHANG Shufen, PAN Qingchen, YU Jinghua, HOU Shufeng. Study of Chemical Cleaning Technique for Removing Sludge in Secondary Side of PWR SG. China Nuclear Science & Technology Report, CNIC-00806, IAE-0129, 1993)
- 2 张孟琴, 张树丰等. 压水堆核电站蒸汽发生器二次侧化学清洗工艺中型试验研究. 中国核科技报告 CNIC-00171, IAE-0166, 1997  
(ZHANG Mengqin, ZHANG Shufen, YU Jinghua, HOU Shufeng. Medium Scale Test Study of Chemical Cleaning Technique for Secondary Side of SG in PWR. China Nuclear Science & Technology Report, CNIC-00171, IAE-0166, 1997)