

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



Kemija tlačnovodnih jedrskih elektrarn

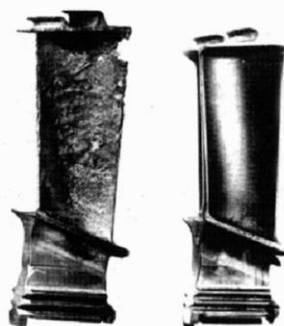
Avtor: Bor Kos
Mentor: prof. dr. Iztok Tiselj

Rodine, november 2012

-seminar govori o kemiji v tlačnovodnih jedrskih elektrarnah

Cilji kemije JE

- Varovanje pregrad
- Omejevanje doz
- Zagotavljanje operabilnosti



“Z učinkovitim kemijskim programom omejujemo doze, omejevanje korozijskih procesov pa pogojuje dolgoročno in varno operabilnost komponent oz. elektrarniških sistemov v celoti.” *Simončič, 2010*

Kemijski program pomemben za:

- varnost
- stabilnost delovanja
- razpoložljivost komponent
- nizki obratovalni stroški
- omejena in nadzorovana korozija
- nizke doze
- omejevanje negativnih vplivov na okolje

Slika prikazuje korozijo na lopatici turbine.

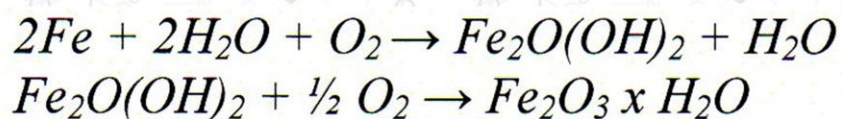
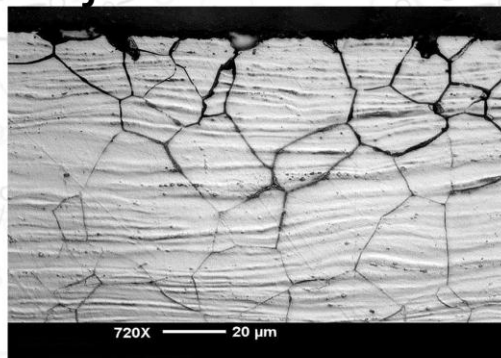
Oris seminarja

- Korozija in priprava vode
- Radiokemija
- Kemijski program primarnega kroga
- Kemijski program sekundarnega kroga
- Kemijski program zaprtih hladilnih krogov

Nekateri kemijski pojmi, ki se bodo pojavljali v seminarju: raztopina, koncentracija, topnost, pH vrednost, bazičnost/kislost, kemijska reakcija, hitrost kemijske reakcije, masna bilanca...

Korozija

- Točkasta korozija
- Erozijska korozija
- Medkristalna korozija
- Napetostna korozija
- Galvanska korozija
- Korozija zaradi mikroorganizmov



Korozija je delovanje agresivnih snovi iz okolja na materiale. Posledica so slabše fizikalne in kemijske lastnosti materiala.

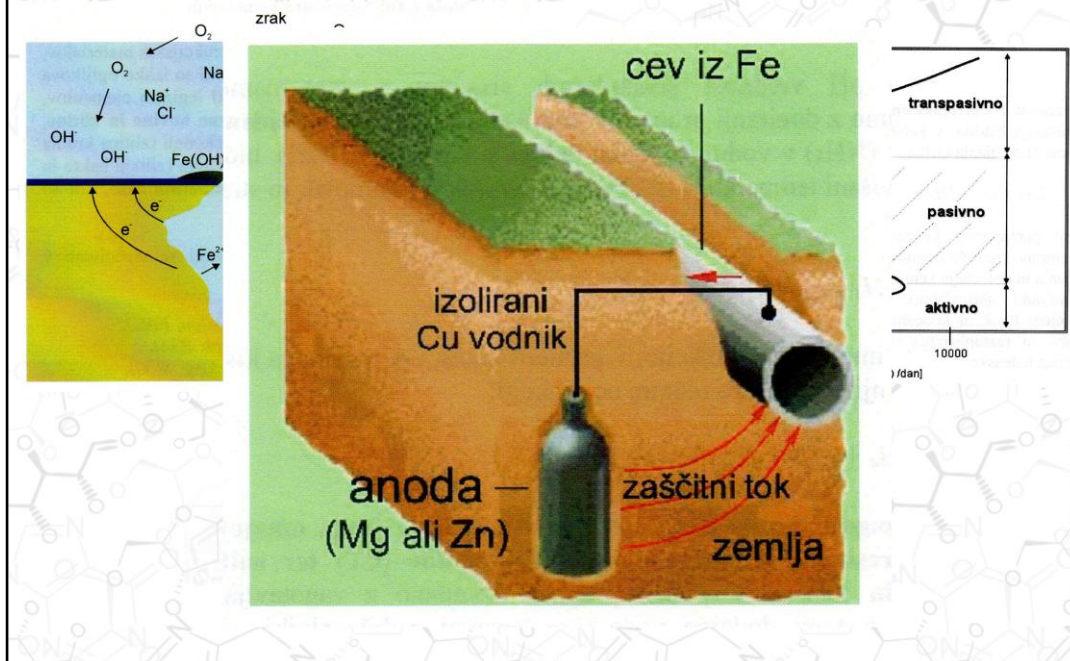
S kemijo jedrskih elektrarn želimo z uvajanjem kemijskih snovi predvsem upočasniti oziroma čisto ustaviti delovanje korozije.

Formula prikazuje korozijo železa oziroma rjavenje.

Slika 1 prikazuje princip galvanske korozije, kjer zaradi med dvema deloma konstrukcije pride do napetosti. En del konstrukcij prevzame vlogo anode drugi katode.

Slika 2 prikazuje napetostno korozijo, do katere pride če je material potopljen v korozivni medij in pod stalno mehansko obremenitvijo.

Točkasta korozija



-prizadene predvsem ogljikova jekla, v sekundarnih sistemih elektrarne (cefovodi, podporne plošče, ohišja...)

-v ekstremnih pogojih prizadane tudi materialne uparjalnike cevi

-razloga vlaga+kisik, pospešuje jo nižji pH

-mikrorazpoka v pasivacijski plasti, sledi po zgornji formuli

Kemijski program: preprečimo z zaščitnimi premazi ali nanosi odpornejših kovin (galvanizacija, pocinkanje)

Pasivacijski film je stabilen v določenem pH območju in omejeni koncentraciji oksidantov, kar vključuje tudi nizko koncentracijo raztopljenega kisika – 2 slika

Za nadzor pH vrednosti v kondenzatnih sistemih z dodajanjem amonijaka in hidrazina (N₂H₄), hidrazin se veže s kisikom in tvori vodo ter dušik.

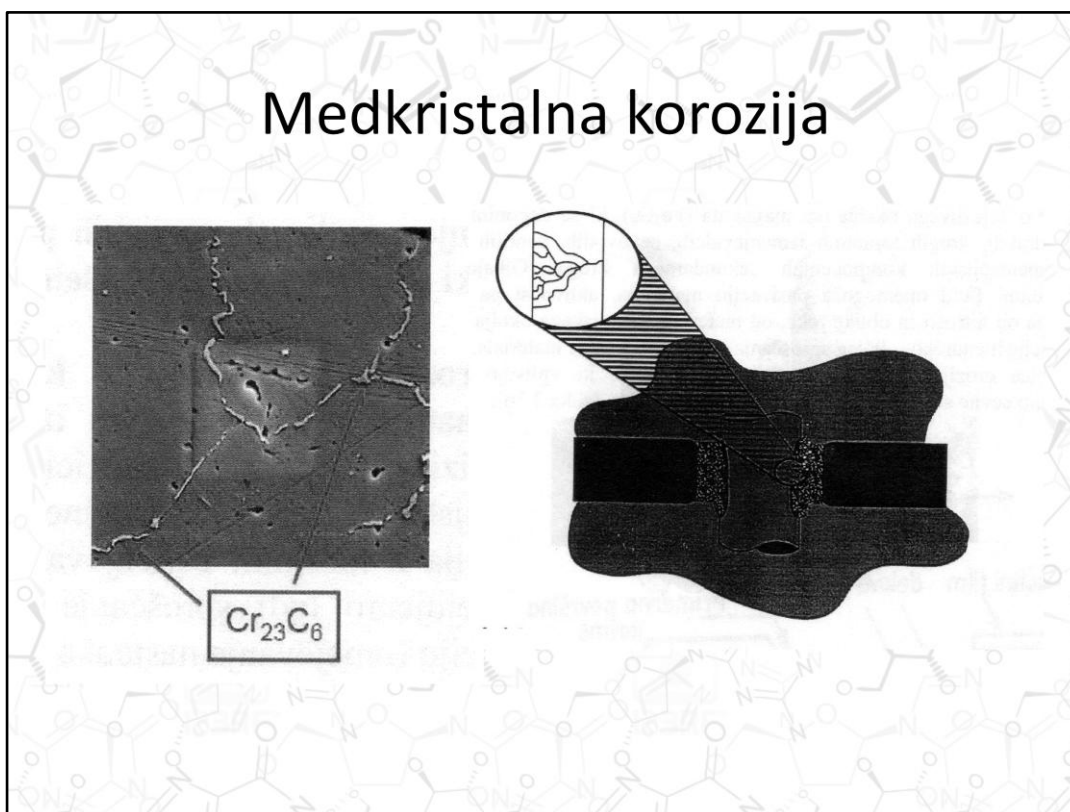
Ob zaustavitvah se čistijo produkti korozije, saj ti pospešujejo njen nastanek.

Parametri se spremljajo on-line, in sicer pH v sekundarnem sistemu, raztopljen kisik in koncentracijo hidrazina.

V primarnem krogu se izvaja nadzor nad agresivnimi anioni ter koncentracijo raztopljenega vodika.

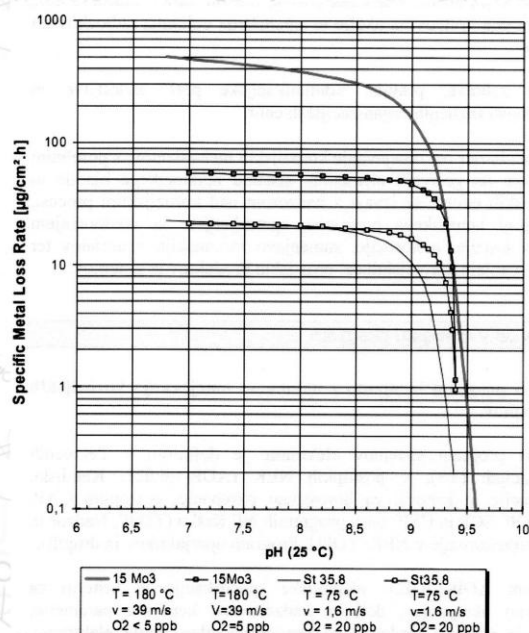
Slika 3-katodna zaščita vkopanih cefovodov iz ogljikovih jekel in ohišij toplotnih izmenjevalcev. Preko elektrolitskega kontakta se oksidira oziroma korodira manj plemenita kovina cink ali magnezij.

Medkristalna korozija



- posledice medkristalne korozije se kažejo kot povečana krhkost na kristalnih mejah (puščanje ali zlom uparjalnike cevi)
- Nerjaveča jekla in inkoneli v več cevnih snopih pri toplotnih izmenjevalcih
- Izločanje kromovega karbida slika 1 na kristalnih mejah pride do krhkosti materialov
- Proces je pospešen v alkalnem oz. bazičnem pH (NaOH)
- Slika 2 depoiniranje korozijskih produktov na podporniških ploščah cevnih snopov toplotnih izmenjevalcev
- S kemijo preprečujemo vnos natrija, torej kemijska čistoča vode

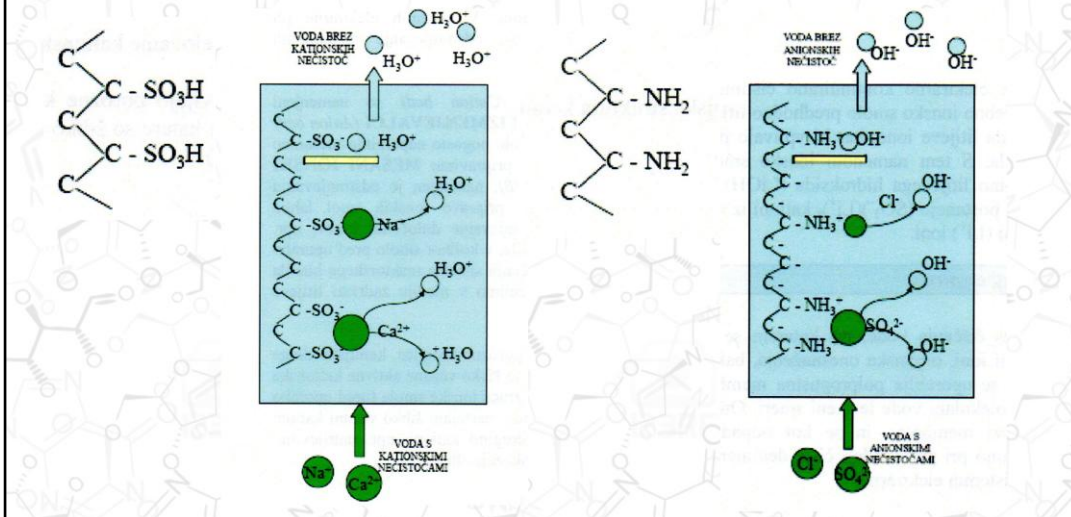
Erozijska korozija



- predvsem na ogljikovih jeklih dvofaznih sistemov
- luščenje zrnca magnetita Fe_3O_4 , ki se deponira v uparjalnikih, drugih toplotnih izmenjevalcih, cevovodih, ventilih in instrumentacijskih komponentah sekundarnega kroga
- aktivnost korozije je odvisna od hitrosti in oblike toka, od materiala, kemijskega okolja
- posledica je sproščanje ter transport zrnca magnetita in nastanek izjed, ki vplivajo na debelino cevne stene cevovodov in ohišij komponent, slika 1
- nevarnost puščanj in slabšega delovanja komponent
- velik strošek, poleg rednega čiščenja zamenjav celotnih komponent
- preprečevanje z ustreznim pH slika 2, odporni materiali, zamenjavo komponent, odstranjevanje usedlin, meritve debelin cevovodov, vizualne inšpekcije

Ionski izmenjevalci

Anorganske ali organske snovi, ki imajo v svoji strukturi atomske skupine, katerih ione je mogoče zamenjati z drugimi ioni



Ionski izmenjevalci so anorganske ali organske, v vodi netopne snovi, ki imajo v svoji strukturi atomske skupine, katerih ione je mogoče zamenjati z drugimi ioni.

Namen: čiščenje vode oz. odstranjevanje raztopljenih elektrolitov

-kationski izmenjevalci – odstranjevajo kationov

-anionski analogno

-v ionsko smolo namešamo tako kationske kot anionske izmenjevalce

-smola je lagko pripravljna tako, da je inertna na določene ione, npr. Li (tretiranje z LiOH) za reaktorsko hladilo

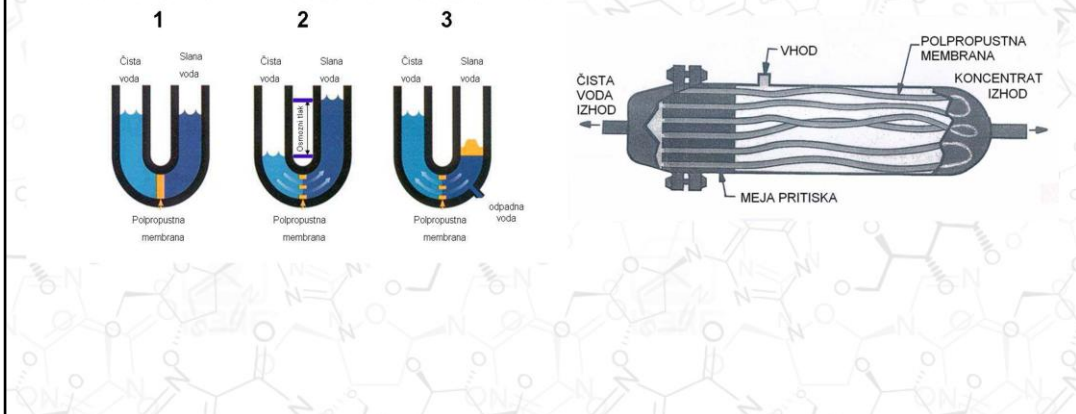
-slika 1 kationska smola, dolga veriga ogljikovi atomov na katero so šibko vezani aktivne kationske skupine, ki z vodo reagirajo in nastanejo šibko vezani kationi, ki se nato vežejo z drugimi kationi npr. natrij, kalcij, litij slika 2

-slika 3,4 analogno za anionsko smolo

-učinkovito do temperature 60°C , zato uporabljamo le na hladilnih medijih, tudi pH vpliva na delovanje, saj se lahko nekatere nečistoče odcepijo

Osmoza in reverzna osmoza

Reverzna osmoza je proces čiščenja vode, pri katerem se iz vode odstranijo v vodi raztopljeni ioni, organska onesnaženja, bakterije in težke kovine



-reverzna osmoza je proces čiščenja vode, pri katerem se iz vode odstranijo raztopljeni ioni, organska onesnaženja, bakterije in težke kovine.

-polprepustna membrana prepušča le čiste molekule vode

-slika 1. korak 1, 2 princip osmoze in osmotski tlak, korak 3 sila na drugi strani dobimo reverzno osmozo

-slika 2 modul reverzne osmoze, na vhod neobdelana voda pod tlakom, skozi membrane debeline lasu skozi izhod čiste vode, odpadna voda skozi izhod koncentrata

Radiokemija

RADIONUKLID	REAKCIJA	IZVOR
$^{85m}, ^{87}, ^{88}\text{Kr}$, $^{133m}, ^{133}, ^{135m}, ^{135}, ^{138}\text{Xe}$, $^{131}, ^{132}, ^{133}, ^{134}, ^{135}\text{I}$, $^{137}, ^{134}, ^{136}, ^{138}\text{Cs}$, ^{86}Rb , ^{103}Ru	fisija	tramp/Pu, gorivo
^{18}F	$^{18}\text{O}(p, n)$	voda
^{24}Na	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)$	dodajna voda
^{41}Ar	$^{40}\text{Ar}(n, \gamma)$	zrak (reakt. dod. voda)
^{58}Co	$^{58}\text{Ni}(n, p)$	korozija SS jekel (Ni)
^{60}Co	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)$	korozija stelitnih materialov
$^{109}, ^{115m}\text{Cd}$	$^{108}\text{Cd}(n, \gamma)$ $^{114}\text{Cd}(n, \gamma)$	kontrolne palice
^{51}Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$	korozija SS jekel (Cr)
^{75}Se	$^{74}\text{Se}(n, \gamma)$	RCP – olje
$^{110m}, ^{108m}\text{Ag}$	$^{109}, ^{107}\text{Ag}(n, \gamma)$	kontrolne palice, tesnila
^{97}Zr - ^{97}Nb	$^{96}\text{Zr}(n, \gamma)$, fisija	srajčke g. el., gorivo

Aktivnost in sestava radionuklidov vpliva na doze, zato jih nadziramo in omejujemo. Omogočajo interpretacijo stanj:

- jedrskega goriva
- spremljanja korozijskih procesov vključno s kontrolnimi palicami
- oceno vnosa nekaterih nečistoč in vrednotenju doz

-razdelimo na fisisjske in aktivacijske izotope

Aktivacijski so posledice aktivacije v vodi prirodnih nečistoč, korozijskih produktov ali dodanih snovi, Deponirajo se na jedrskem gorivu. Povzročajo omejevanje prenosa toplote, povišano temperaturo goriva, zmanjševanje toplotne moči sredice, povečane doze po zaustavitvi. Odstranjujejo se ob hladnih zaustavitvah z zaustavitveno kemijo.

Izvor vseh radioloških kontaminiranih sistemov je seveda sistem reaktorskega hladila, primeri z reakcijami in izvori so na siki 1.

Med obratovanjem, ko nimamo nobenih puščajočih gorivnih elementov dominirajo aktivacijski elementi. Nasproten primer je ko pride do puščanja nekaterih elementov.

Tritij predstavlja pomemben delež skupne aktivnosti reaktorskega hladila.

Kemijski program primarnega kroga

- Vzdrževanje integritete sistema reaktorskega hladila in jedrskega goriva
- Omejevanje depozicije korozijskih produktov na jedrskem gorivu
- Omejevanje doz
- Kontrola reaktivnosti

Neustrezna kemija = povečanje doz!

Princip ALARA as low as reasonably achievable, vsak vnos agresivnih kemijskih spojin pospešuj korozijo

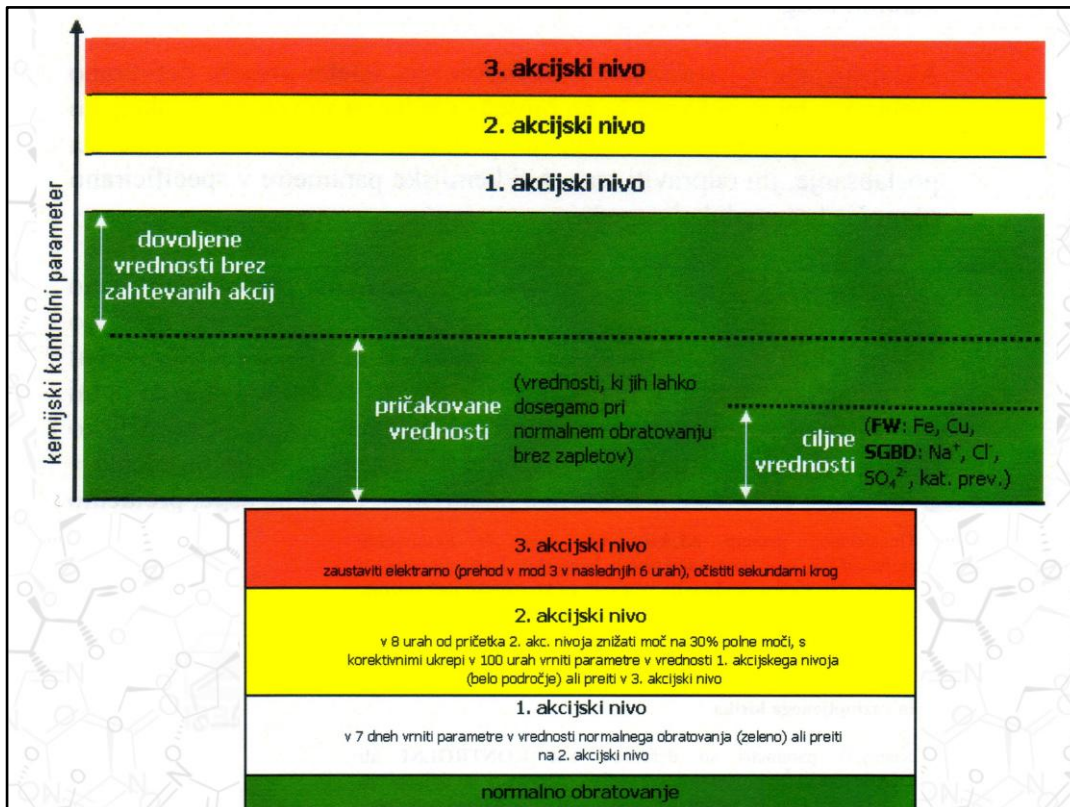
Cilji se dosegajo na podlagi prepisov izdelovalcev komponent in izkušenj pri obratovanju drugih PWR

Integriteto goriva se nadzira z omejevanjem korozije srajčk (pH, litij, obloge)

Varovanje integritete tlačne meje reaktorskega hladila z omejevanje korozije konstrukcijskih gradiv (agresivni anioni, omejevanje količine raztopljenega kisika)

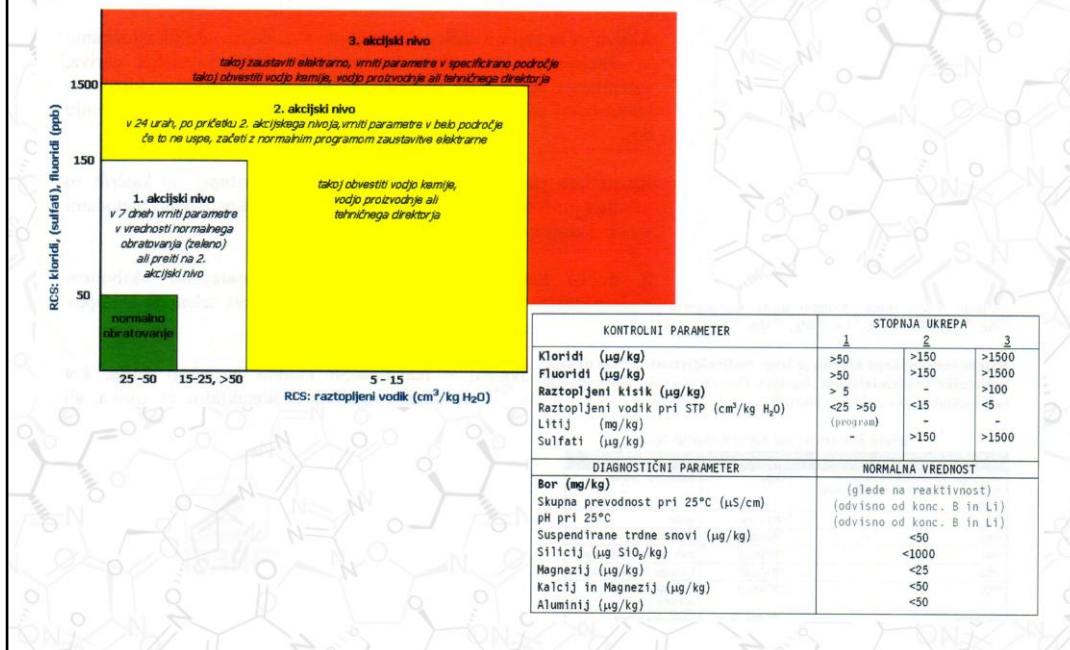
pH režim medija v reaktorskem hladilu je odvisen od koncentracije borove kisline, litijea (nataja iz bora) in temperature. Koncentracija borove kisline določa izgorelost goriva, temp je tudi določena, pH nadziramo le s koncentracijo litija.

Litij dodamo z vnosom litijevega hidroksida, odstranjujem s kationskimi izmenjevalci



- kemijski parametri Kontrolni/diagnostični, vezani so na akcijske nivoje in v primeru preseganje določenih vrednosti pogojujejo redukcijo moči sli zaustavitev elektrarne
- slika 1 primer kontrolnih kemijskih parametrov (specifična in kationska prevodnost, pH vrednost, redox vrednost, koncentracija raztopljenega vodika in kisika, koncentracija anionov in kationov, koncentracija amonijaka in hidrazina...)
- slika 2 primeri za akcijska stanja so ločeno definirana za primarni in sekundarni krog

Akcijska stanja za primarni krog



Akcijska stanja v primarnem krogu so določena z namenom omejevanja nesprejemljivega obratovanja, ki imajo lahko na komponente elektrarne dolgoročne ali kratkoročne posledice.

Slika 1 akcijski nivoji za primarni krog

Slika 2 specificirane vrednosti in akcijska stanja za sistem reaktorskega hladila na moči.

Zaustavitvena kemija

- Kontrolirano kemijsko raztapljanje labilnih korozijskih plasti na gorivu in njihovo odstranjevanje



-izvaja se ob hladnih zaustavitvah preko ionskih izmenjevalcev

-če ne bi tretirali sistema reakorskga hladila, bi po stiku z zrakom prišlo do izpustov raionuklidov

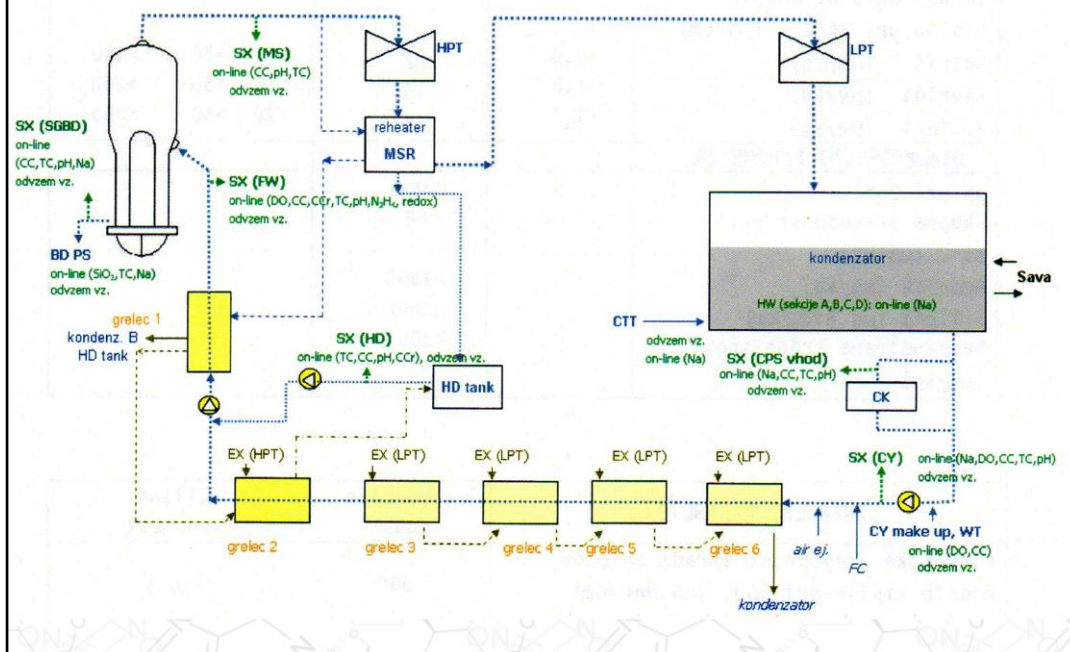
-več faz zaustavitve, vbrizgavanje borove kisline, odstranjevanj litija, zniževanje temperature reaktorskega hladila, po 10h doseže pH 5,2 in naslednja stopnja je Kislo redukcijska faza (20h) v tej fazi raztapljamo labilne plasti, pride do sproščanja nekaterih kovin, ki so tudi aktivirane, v kislo oksidacijski stopnji jih odstranimo z ionsko smolo

Slika 1 prikazuje aktivnost/konzentracijo produktov korozije tekom zaustavitvene kemije (svetli karo Nikelj, kvadratki železo, trikotniki kobalt)

Slika 2 masa odstranjenega niklja med zaustavitveno kemijo

Pri zagonu moramo paziti na koncentracije litija, vodika in kisika, na pH vrednost ter na čim nižjo vsebnost kemijskih kontaminantov.

Kemijski program sekundarnega kroga



Dosegamo z:

- vzdrževanjem pH vrednosti z doziranjem procesnih kemikalij (neagresivne hlapne snovi), ki s prenašajo s paro. Pomembna amonijak, hidrazin N_2H_4 . pH mora biti nad 9,8, hidrazin pri nad $80^\circ C$ razpade na amonijak in vodik in dušik
- omejevanje vnosa raztopljenega kisika, pri sobni temperaturi hidrazin reagira s kisikom in nastajata voda in dušik
- omejevanje vnosa agresivnih ionov (natrij, klorid, sulfat) z dobro demineralizirano vodo
- odstranjevanje produktov korozije

Slika 1 sistem kontinuiranih analizatorjev kemijskih kontaminantov, ki omogoča spremljanje ključnih parametrov

Akcijska stanja za sekundarni krog

Tabela 4.1: Kemijske specifikacije za napajalno vodo

KONTROLNI PARAMETER	CILJNA VREDNOST	PRIČAKOVANA VREDNOST	STOPNJA UKREPA		
			1	2	3
Raztopljeni kisik ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1	>5	>20	>100
pH pri 25°C		$\geq 9,8$	<9,8		
Skupni baker ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<0,1	0,3			
Skupno železo ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<3	<4			
Kationska prevodnost zaradi anionov močnih kislin pri 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		0,12	>0,2		
DIAGNOSTIČNI PARAMETER					
Skupna prevodnost pri 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		>15			
Hidrazin ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		50-100			
Amoniak ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		>2000			

Tabela 4.2: Kemijske specifikacije za uparjalnike

KONTROLNI PARAMETER	CILJNA VREDNOST	PRIČAK. VREDNOST	STOPNJA UKREPA		
			1	2	3
Kationska prevodnost zaradi anionov močnih kislin pri 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<0,25	$\leq 0,4$	>1	2-7	>7
Natrij ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<0,8	≤ 2	>5	>50	>250
Kloridi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1,6	≤ 5	>10	>50	>250
Sulfati ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<1,7	≤ 5	>10	>50	>250
DIAGNOSTIČNI PARAMETER					
pH pri 25°C		$\geq 9,5$			
Skupna prevodnost pri 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		>8			
Amoniak ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		>1500			
Silicij ($\mu\text{g SiO}_2/\text{kg}$)		≤ 300			
Suspendirane trdne snovi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		<1000			

Slika 1 prikazuje kontrolne in diagnostične kemijske parametre in njihove specificiran vrednosti za napajalno vodo, za obratovanje na moči. Označene so tudi stopnje ukrepa za akcijske nivoje, ki so identični kot pri primarnem sistemu.

Kemijski program sekundarnega kroga

- Zaustavitev elektrarne
 - Wet layup oziroma mokra konzervacija

KONTROLNI PARAMETER	NORMALNA VREDNOST	INICIRAJ KOREKTIVNI POSEG	VREDNOSTI PRED GRETJEM (T>100°C)
pH pri 25°C	≥9,8	<9,8	-
Hidrazin (mg/kg)	5-500 ⁽¹⁾	<5 ali >500	-
Natrij (µg/kg)	≤1000	>1000	≤100 ⁽²⁾
Kloridi (µg/kg)	≤1000	>1000	≤100 ⁽²⁾
Sulfati (µg/kg)	≤1000	>1000	≤100 ⁽²⁾
DIAGNOSTIČNI PARAMETER			
Amoniak	(3)		

- (1) odvisno od predvidenega trajanja konzervacije
- (2) priporoča se izpiranje uparjalnikov (*feed and bleed*) do vrednosti < 50 µg/kg
- (3) dodatek potrebne količine amonijaka, da dosežemo željeni pH

- Zagon elektrarne
 - Kakovost napajalne vode

-mokra konzervacija: pri zaustavitvi elektrarne napolnimo sekundarno stran uparjalnikov s hidrazinom in jo tako zavarujemo pred korozijo. Slika 1 nam prikazuje zelene vrednosti medija v uparjalnikih med mokro konzervacijo

-pri ponovnem zagonu je najpomembnejša kvaliteta vode (kisik, natrij, sulfati, kloridi, natrij...)

Kemijski program zaprtih hladilnih krogov

- Omejevanje korozijskih mehanizmov, pretežno ogljikovih jekel
- Omejevanje delovanja mikroorganizmov
- Omejevanje sproščanja in deponiranja usedlin
- Omejevanje nastanka kamna in drugih trdnih usedlin

KONTROLNI PARAMETER	PRIČAKOVANA VREDNOST	STOPNJA UKREPA
		Akc. nivo 1: do 90 dni Akc. nivo 2: do 30 dni
pH pri 25°C	8,5 – 11	1: 8,0-8,5 ali 11,0-11,5 2: <8,0 ali >11,5
Nitriti (mg NO ₂ ⁻ /kg)	500 - 1500	1: 300-500 ali 1500-4000 2: <300 ali >4000

-hlajenje komponent, hlajenje turbinske zgradbe, prezračevalni sistem kontrolne zgradbe. Ti sistemi so neposredno pomembni za nemoteno in varno delovanje glavnih komponent elektrarne.

-za doseganje ciljev uporabljamo inhibitorje, ki reducirajo pretok elektronov, ki omogočajo korozijske reakcije. Inhibitorji tvorijo in vzdržujejo nastanek pasivacijskega filma. Kot inhibitorje se uporablja v sistemu za hlajenje komponent kalijev kromat v sistemih za hlajenje turbinske in kontrolne zgradbe pa natrijev nitrit.

-slika 1 kemijske specifikacije za sistem za hlajenje komponent

-slika 2 kemijske specifikacije za sistem za hlajenje komponent turbinske zgradbe in kontrolne zgradbe

The background of the slide is a repeating pattern of various chemical structures, including rings, chains, and functional groups, rendered in a light gray color.

Hvala za pozornost!

Viri:

Simončič, M. 2010. Kemija jedrskih elektrarn, Ljubljana

Pongrac., I. 2006. Osnove kemije jedrskih elektrarn. Ljubljana

<http://oregonstate.edu/instruct/ch374/ch418518/> (9.11.2012)

http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Galvanic-corrosion_scheme.png (14.11,2012)

http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Intergranular_corrosion.JPG (14.11,2012)