

# PRINCIPIÁLNĚ NOVÝ PŘÍSTUP K ŘÍZENÍ CHEMICKÉHO REŽIMU PAROGENERÁTORŮ.

**Hanus V.**

*Vnitřní 76, 373 71 Hlincová Hora  
+420602154788; hanu.sovi@tiscali.cz*

*The paper describes way how to optimize steam generators chemistry control. This new approach and new strategy is based on knowledge of real SG crevice chemistry and knowledge of acceptable operational chemistries for SGs materials. Crevice chemistry is measured by special device and area of acceptable chemistries was determined by SGs materials testing in crevices solutions very close to real ones. On bases of this method corrective dosing of LiOH into SG feed water is performed. Temelin NPP operator gained method how to operate SGs in optimal, non aggressive chemistry.*

## **1.Úvod**

Provozní zkušenosti všech tlakovodních jaderných elektráren ukazují, že jedním z nejcitlivějších zařízení celé technologie jsou parogenerátory (dále PG). Jejich poruchy vedly k velkým ekonomickým ztrátám pro nutnost jejich výměny a to jak u projektů PWR, tak i u projektů VVER1000. V době výstavby ETE začaly přicházet ze SSSR zprávy o potížích s PG a zprávy o jejich zásadních poruchách vedoucích k jejich výměnám. Jak se později ukázalo, hlavní příčinou byla vadná technologie výroby PG i když nemalou měrou podpořena nevhodným chemickým režimem sekundárních okruhů. Po vyřešení problémů s technologií výroby PG problém neoptimálního chemického režimu přetrvával a u většiny provozovaných bloků dále přetrvává. Na ETE jsme se spolu s výrobcem PG, Vítkovicemi, začali zabývat hledáním takové provozní chemie, která by byla pro provoz PG nejvhodnější. Byl proveden prvotní odhad budoucí provozní chemie kotelní vody včetně možných výchylek a v těchto zahuštěných roztocích byly prováděny testy odolnosti obou základních materiálů PG, 10GN2MFA i 08CH18N10T, za dynamického namáhání. Problém ale tkvěl v tom, že jsme nevěděli, jaká bude skutečná chemie vody přicházející do bezprostředního kontaktu s ocelí za tepelného toku. Jistým způsobem jsme tedy vymezili odhadem prostor, chemično, pro budoucí bezpečné provozování ocelí PG ETE. Nebylo ale jasno, zda-li se v praxi budeme v tomto prostoru skutečně pohybovat. Jak to zjistit? Jak zjistit jaké je složení roztoků ve kterých jsou materiály parogenerátorů exponovány provozem? Budeme-li toto umět, pak budeme i umět toto prostředí ovlivňovat a provozovat tak PG v optimální chemii.

## **2.Co se děje na povrchu teplosměnné trubky a ve štěrbinách za prostupu tepla?**

Že složení roztoků bezprostředně na povrchu teplosměnné trubky a ve štěrbinách, kde dochází k přestupu tepla, je zásadně odlišné od toho co měříme za provozu jako složení PG vody je jasně prokázáno. Data o efektu skrývání solí, rozbory porouchaných „studených“ kolektorů PG a změny výkonu (koeficientu prostupu tepla) PG po najetí bloku toto potvrzují. K čemu tam dochází je schematicky znázorněno na následujícím obrázku Obr.1.

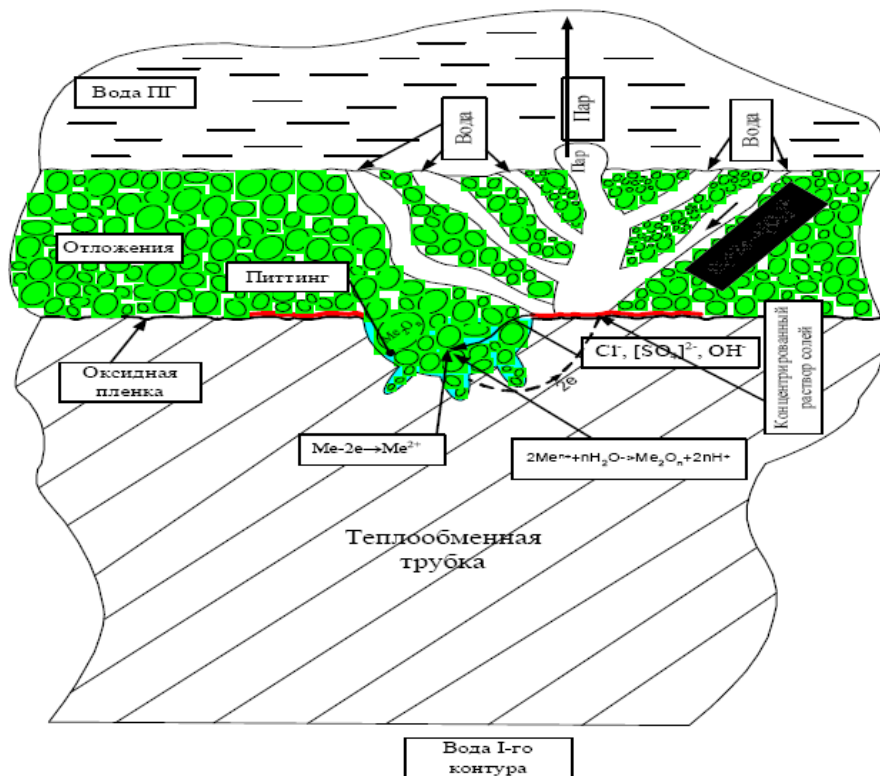


Рис. 6 Схема электрохимической ячейки растущего питтинга

Obr. 1. Schéma k vysvětlení dějů probíhajících na teplosměnné ploše za varu.

Po krátké době od zahájení provozu PG se v porézní oxidické vrstvě na povrchu trubky a ve štěrbinách ustálí dynamická rovnováha mezi procesem zahušťování solí vypařováním vody a difuzí působící opačným směrem. Uvnitř porézní vrstvy vzniká koncentrační gradient zahuštěných solí. Zakoncentrovávání solí je značné v řádu  $10^6$  i více. Dochází až ke srážení méně rozpustných solí, například  $\text{CaSO}_4$ . V porézní vrstvě se uplatňují efekty ebulioskopie a kapilární efekty vedoucí ke zvyšování bodu varu kapaliny v pórech. Toto je doprovázeno i změnou  $\text{pH}_t$  (pH při pracovní teplotě), kterážto veličina je zásadní pro korozivitu pracovního prostředí.  $\text{pH}_t$  může nabývat velmi extrémních hodnot od 1 do 12.

### 3.Co z toho vyplývá?

- Prostředí, ve kterém pracuje materiál PG v místech kde dochází k varu se zásadně liší od prostředí „kotelní vody“, které je normováno a které se snažíme řídit. Řídíme tedy dobře něco, co může produkovat silně agresivní roztoky a korozi bez našeho vědomí. Je nutno změnit přístup. Poznat štěrbinové prostředí, nejlépe přímo jej měřit, a dle něj provádět korekce  $\text{pH}_t$ . Například mikrodávkováním vhodných přísad, dobrou, nejlépe optimalizovanou preventivní údržbou zařízení sekundárního okruhu a to tak, aby  $\text{pH}_t$  ve štěrbinách leželo v optimální oblasti pro smáčené konstrukční materiály.
- Agresivita výsledného roztoku při povrchu kovu není závislá na absolutním obsahu solí (vodivosti) v kotelní vodě, ale na poměru iontů, které pak, po mnoha řádovém zahuštění a vypařování nerozpustných složek, vytvoří reálné pracovní  $\text{pH}_t$ . Absolutní koncentrace solí v PG vodě rozhodne pouze o době, za kterou dojde k vytvoření dynamické rovnováhy mezi zahušťováním výparem a zpětným difuzním tokem

zahuštěných solí ze štěrbin zpět do vody PG. Tato doba je pro velmi čisté napájecí vody a tenké oxidické vrstvy teplosměnných trubek cca 10 - 20 dní (měřeno na ETE odvozením z dynamiky změny koeficientu prostupu tepla PG).

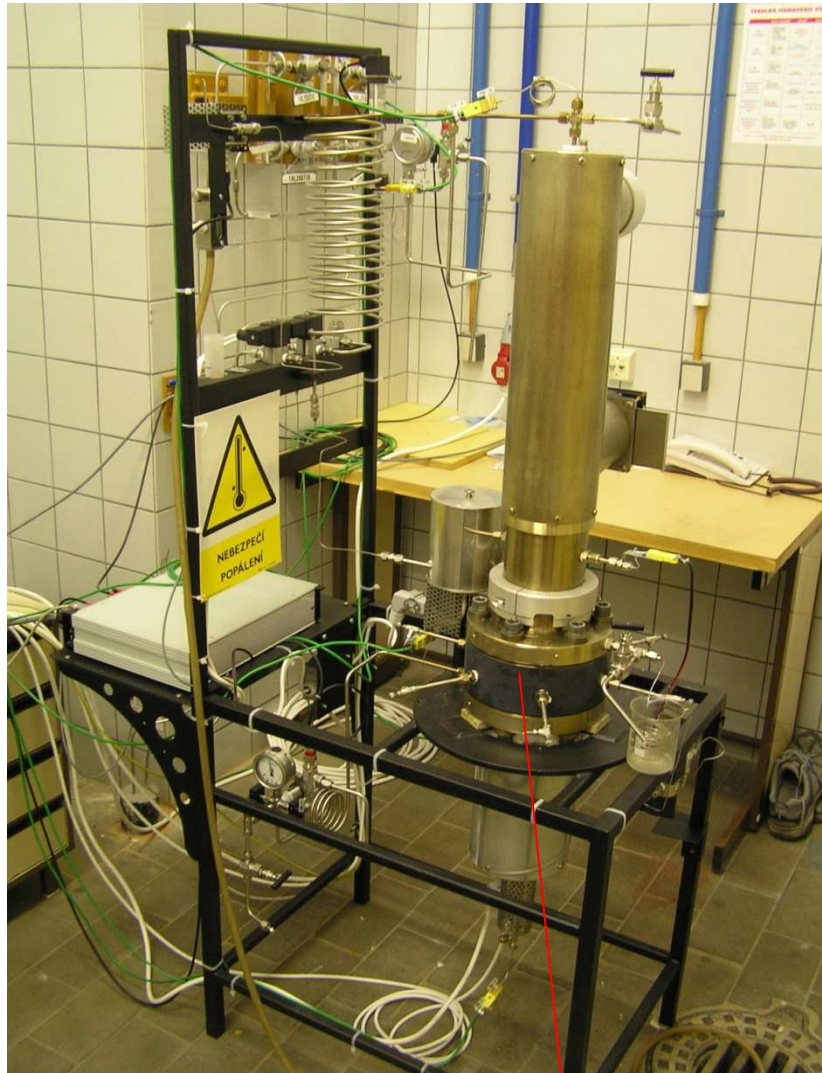
#### **4.Komplikace!**

Jak ale zjistit a měřit skutečné složení štěrbinových roztoků, roztoků které skutečně interagují s povrchem konstrukčních materiálů? Doporučovanou metodou, i když ne vždy dobře zvládnutou a tudíž poskytující spolehlivé výsledky, je metoda měření efektu skrývání solí při odstavování bloků (dále HOR). Tato metoda má mnoho problémů a ne vždy je možno ji správně provést a data správně interpretovat z důvodu konstrukce JE a daného procesu odstavování bloků. Snažili jsme se na ETE spolu s ÚJV Řež tuto metodu aplikovat dle EPRI v co nejreprezentativnějším provedení. Přesto lze výsledky diskutovat, poněvadž vykazují značnou nejistotu. Další metodou je hodnocení a řízení molárních poměrů v kotelní vodě, tzv. „Mollar Ratio Control“ dle EPRI Guidelines. Tato metoda je taktéž pouze přiblížením reality. Nová, unikátní metoda, vyvinutá v ÚJV Řež a aplikovaná na ETE o kterou se nyní řízení chemického režimu na ETE opírá je zmíněna níže v odstavci 5.

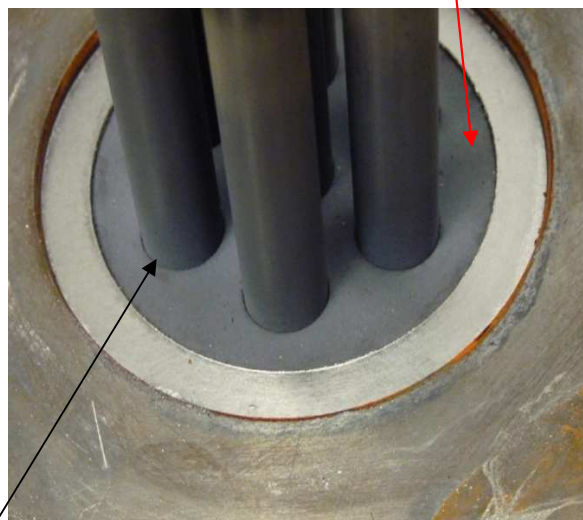
Provozní zkušenost z ETE ukazuje, že poměry iontů v kotelní vodě se s časem mění. Po spuštění elektrárny po dobu cca 3 – 4 let vykazovaly výsledky HOR měření neutrální, či spíše mírně alkalické  $pH_t$ . Po této době se však začalo iontové složení napájecí vody PG měnit. Proběhlo přirozené dočištění bloku od montážních nečistot obsahujících zejména alkalizující Ca, ale zůstaly tam zdroje síranů (ionexy, úprava vody v CHUV). To vedlo k tomu, že výsledky měření HOR začaly ukazovat na silně kyselé pracovní prostředí. Tedy prostředí, ve kterém jsou materiály PG ohroženy. Poměry iontů značně ovlivňuje i způsob provozování bloku a kvalita údržby sekundárního okruhu. Jak praxe ukázala i malé průniky nežádoucích roztoků do sekundárního okruhu způsobené nedokonalou údržbou zařízení mohou poměr iontů radikálně změnit a to i když všechny sledované parametry chemického režimu jsou ve shodě s projektem a provozními předpisy. Formálně je vše v pořádku, ale PG chřadne. Paradoxně bloky s velmi čistou vodou jsou ke vzniku těchto iontových nerovnováh daleko citlivější, než bloky s horší vodou.

#### **5.Měření štěrbinové chemie, ověření odolnosti materiálů a nový způsob korekce chemického režimu PG ETE.**

Základní myšlenkou pro získání informací o složení okludovaných roztoků PG bylo vyrobit si je z reálné napájecí vody a poté je analyzovat. K tomuto účely byl upraven stend pro měření dějů ve štěrbině PG vyvinutý v ÚJV Řež. Viz obrázky 2. a 3. níže. Stend umožňuje jsa kontinuálně napojen na reálnou napájecí vodu zahušťovat ji v podmínkách teplot a tepelných toků reálného PG a následně takto vyrobený okludovaný roztok odebírat pomocí kapiláry ze štěrbin k dalším analýzám jeho složení v laboratoři. Funkce stendu byla ověřována a optimalizována. Výsledky analýz okludovaných roztoků jsou nyní používány pro výpočty  $pH_t$  ve štěrbinách reálných PG a to i během provozu bloku. Není třeba čekat na integrální data za celou kampaň z HOR, ale je možno i posuzovat možné dopady výkyvů chemického režimu na změny  $pH_t$  ve štěrbinách v průběhu kampaně. Poslední data ze stendu a z měření HOR vykazují poměrně dobrou shodu hodnot parametru  $pH_t$ .



Obr. 2. Stend pro měření složení štěrbinových, okludovaných roztoků PG s kapilárami pro odběr vzorků.



Obr. č. 3. Detail štěrbin stendu produkující požadované roztoky k jejich analýze

Znalost složení okludovaných roztoků umožnila opětovné provedení materiálových testů ve spolupráci s prof. Karlem Matochou tentokrát s reálným složením těchto roztoků. Pro testy byly použity i roztoky v „okolí“ reálného složení s extrémními hodnotami  $\text{pH}_t$ . Testy potvrdily odolnost materiálů PG ETE reálném pracovním prostředí s kompenzovaným  $\text{pH}_t$  do rozsahu neutrálního až alkalického  $\text{pH}_t$ .

Jak bylo řečeno výše, došlo v průběhu let k posunu  $\text{pH}_t$  okludovaných roztoků PG ETE do kyselé oblasti. Provedli jsme tedy v první fázi alkalizaci mikrodávkami NaOH do napájecí vody PG. Později jsme přešli na korekci pomocí LiOH, zejména pro jeho větší bezpečnost vůči předávkování a nestínění diagnostice netěsností kondenzátorů.

## 6. Závěr

Životnost PG záleží, mimo jiné, na chemickém složení roztoků ve kterém materiály pracují.

Složení těchto roztoků je dáno procesem zahušťování v porézních vrstvách na povrchu teplosměnných ploch a v konstrukčních makrošterbinách a zásadně se odlišuje od standardizované chemie kotelní vody.

Toto složení může být s velkou nejistotou odhadnuto na základě HOR měření a výpočtů molárních poměrů kotelní vody.

Toto složení může být měřeno speciálním monitorem. Hodnotu reálného  $\text{pH}_t$  při kterém nejnamáhavější materiály PG pracují je možno získat výpočtem (v případě ETE za použití SW MULTEQ) z dat získaných z rozborů okludovaných roztoků odebíraných ze stendu zahušťujícího reálnou napájecí vodu. Výsledky pak lze porovnávat s výsledky z měření průběhů HOR.

Nový způsob řízení chemického režimu PG ETE je založen na znalosti složení pracovního prostředí materiálů PG a na znalosti bezpečného prostoru, chemična, dotčených materiálů.

$\text{pH}_t$  pracovního prostředí je pak možno korigovat mikrodávkováním vhodné přísady posouvající  $\text{pH}_t$  do optimálních hodnot. V případě ETE se provádí posun z kyselé oblasti do slabě alkalické dávkováním LiOH. Tento princip zajišťuje provoz materiálů PG v neagresivním prostředí a je možno jej aplikovat i pro jiné praní generátory.