

# ODSTRAŇOVÁNÍ KOROZNÍCH PRODUKTŮ Z PAROGENERÁTORU POMOCÍ POLYAKRYLOVÉ KYSELINY

## REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS FROM STEAM GENERATOR USING POLYACRYLIC ACID

Tereza Šobová a Alena Kobzová

ÚJV Řež, a. s.

### Abstrakt

Přibližně od roku 2000 je v amerických elektrárnách typu PWR zkoumána možnost aplikace disperzantů do sekundárního okruhu (II.O.), konkrétně polyakrylové kyseliny (PAA). Použití disperzantů je založeno na jejich interakci s korozními produkty, čímž dochází ke zpomalování usazování korozních produktů a v některých případech i narušení korozní vrstvy přítomné na povrchu II.O. Dávkování PAA pomáhá odstraňovat korozní produkty z parogenerátorů (PG), tím dochází k jejich čištění a efektivnějšímu přenosu tepla na teplosměnných plochách.

### Abstract

Application of dispersants in secondary circuit, specifically polyacrylic acid (PAA), was in the USA investigated since year 2000. The use of dispersants is based on their interaction with corrosion products, which slows down the deposition of corrosion products and, in some cases, disrupts the corrosion layer present on the surface of the secondary circuit. PAA dosing helps to remove corrosion products from steam generators (SG), thus support cleaning them and support more efficient heat transfer on heat exchange surfaces.

### Úvod

Již od spuštění prvních jaderných elektráren se provozovatelé snaží co nejvíce omezit akumulaci korozních produktů v PG elektráren typu PWR, a tím docílit snížení rizika jejich zanášení, bránění přenosu tepla na teplosměnných plochách nebo tvorbě lokalizovaných míst s vyšší pravděpodobností vzniku koroze. Z důvodu prodloužení životnosti jednotlivých zařízení, je snaha udržovat PG v optimálním stavu bez snížení efektivity jejich provozu. Z tohoto důvodu v posledních letech dochází k častějším aplikacím disperzantů, konkrétně PAA.

### Princip a popis metodiky

Disperzanty jsou obecně záporně nabitě syntetické polymery nebo přírodní organické látky, které inhibují procesy tvorby usazenin. Tento efekt je způsoben adsorbací disperzantů na povrchy částic korozních produktů a na povrch již vytvořených usazenin. Usazeniny jsou následně odpuzovány od povrchu materiálů II.O., což vede ke zpomalování jejich usazování. Toto odpuzování ve výsledku zvyšuje pravděpodobnost odstranění usazenin z PG, protože částice jsou díky disperzantu udržovány ve vzduchu a z PG se dostávají odluhováním. Mezi příklady těchto látek patří PAA, anhydrid kyseliny polymaleinové nebo lignosulfonáty. V jaderné energetice je elektrárnami PWR nejvíce využívána PAA. [1]

### Tepelná stabilita a produkty rozkladu PAA

PAA je poměrně stabilní při teplotách nepřesahujících 100 °C. V prostředích PG se poločasy rozkladu uvádí v řádu hodin a často se jejich konkrétní hodnota liší. Konkrétní poločas rozkladu se uvádí v [2], kdy byl určen experimentálně na 45 minut (200 ppm PAA při 270 °C po dobu 2,75 hodiny v autoklávu) a v [3], kde jsou uvedeny dva různé poločasy – 45 minut při 270 °C a (4±1) h při 280 °C. Tepelným rozkladem PAA dochází ke snižování disperzačních účinků, protože produkty rozkladu neslouží jako disperzanty. Tento problém lze vyřešit kontinuálním dávkováním čerstvé PAA nebo snížením teploty, při které je PAA dávkována pod 100 °C.

Mezi rozpadové produkty, které vznikají při tepelném rozkladu PAA v podmínkách přítomných v PG, patří oxid uhličitý, organické kyseliny a alifatické sloučeniny.

Oxid uhličitý je hlavním rozkladovým produktem. Protože je oxid uhličitý v podmínkách přítomných v kondenzátorech v plynné formě, bude ze systému odveden pomocí systému odsávání plynů z kondenzátoru. Vzhledem k rozpustnosti oxidu uhličitého ve vodě, může být zaznamenáno zvýšení jeho koncentrace v systému. Na základě testů bylo zjištěno, že příspěvek rozpuštěného oxidu uhličitého vzniklého tepelným rozkladem PAA o koncentraci 0,5 ppm, je v porovnání s již přítomným oxidem uhličitým zanedbatelný. [1]

Tepelným rozkladem PAA dále vznikají organické kyseliny s nízkou molekulární hmotností, např. kyselina octová, mravenčí nebo glykolová. V případě použití vysokých koncentrací PAA (10 ppm) mohou octany a mravenčany ovlivnit katexovou vodivost a tím snížit schopnost detekce některých jiných iontů – např. chloridů nebo síranů.

Tepelným rozkladem PAA mohou také vznikat neiontové alifatické sloučeniny jako propan nebo hexan. Tyto sloučeniny nemohou být odstraněny pomocí ionexů a z tohoto důvodu existuje riziko jejich akumulace v II.O. Na základě tohoto předpokladu je doporučeno po dobu dávkování PAA monitorovat TOC. [1]

### **Pozitivní vliv aplikace PAA na elektrárnách PWR**

Hlavními pozitivními vlivy používání disperzantů na elektrárnách typu PWR jsou:

- zlepšení korozních vlastností u provozovaných i nových PG – snížením množství usazenin na povrchu trubek dochází ke snížení iniciace a rozvoje korozního praskání (SCC),
- zlepšení udržování tepelných vlastností PG,
- zlepšení kontroly chemie systému.

### **Negativní vliv aplikace PAA na elektrárnách typu PWR**

Mezi hlavní negativní vlivy aplikace PAA na elektrárnách typu PWR patří:

- vliv PAA na stanovení aniontů pomocí iontové chromatografie – tento problém lze eliminovat volbou správného elučního činidla, případně lze stanovovaný roztok naředit tak, aby se koncentrace PAA dostala pod 50 ppb,
- vliv rozpadových produktů PAA,
- možnost zanášení filtrů, hlavně v počátku aplikace PAA.

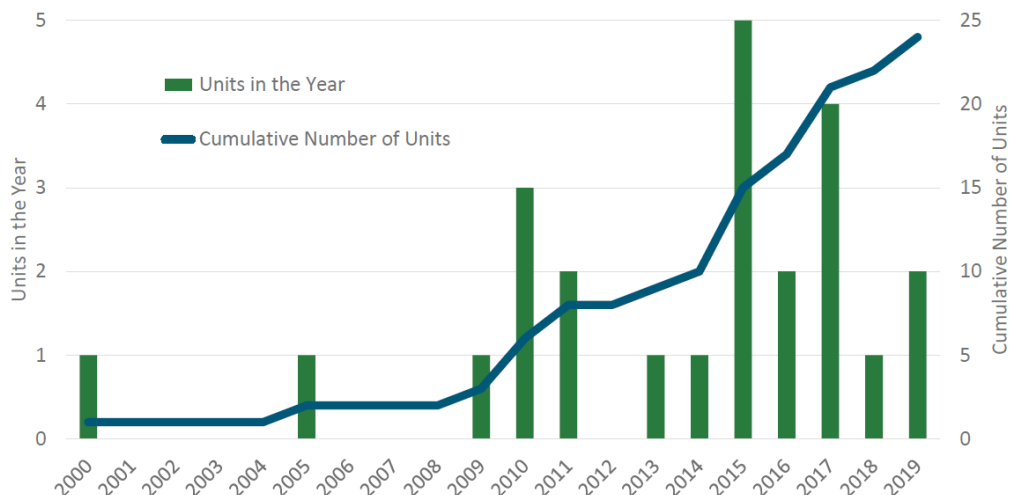
### **Způsoby dávkování PAA do II.O.**

Dávkování disperzantů do II.O. může probíhat dvěma způsoby – online dávkování a offline aplikace. Speciálním postupem kombinujícím oba dva způsoby jsou tzv. hybridní aplikace. V počátcích byla pozornost zaměřena hlavně na online aplikace. [1]

#### **1. Online aplikace**

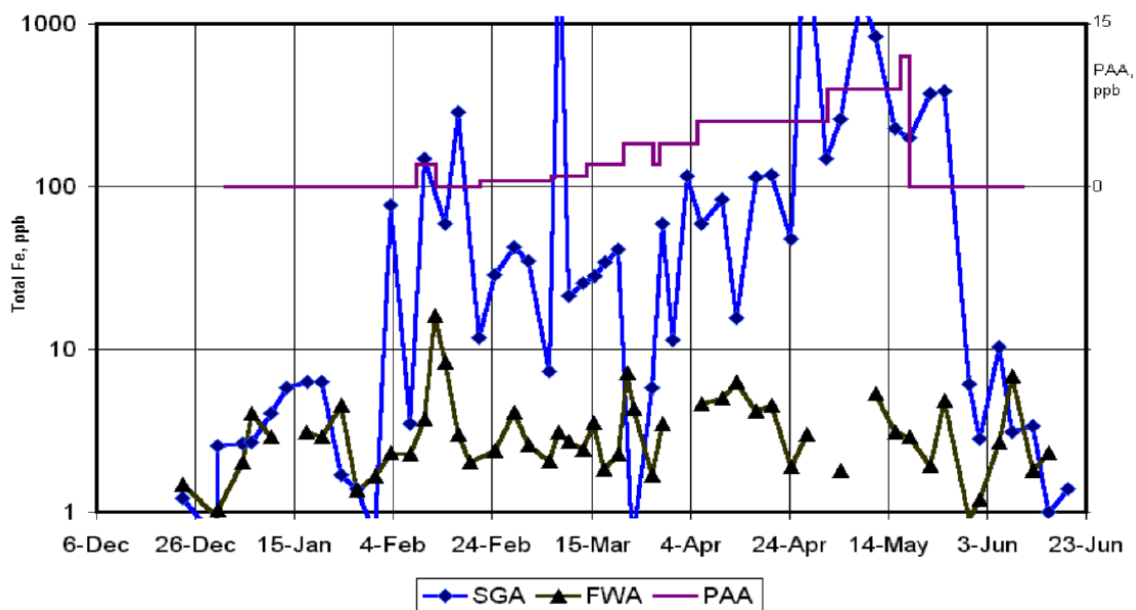
Online aplikace mohou být popsány jako kontinuální dávkování roztoku disperzantu do systému napájecí vody při běžném provozu zařízení. Způsob je zaměřen hlavně na předcházení usazování korozních produktů (především korozních produktů na bázi železa) na vnitřním povrchu PG, čímž dochází ke zvýšení efektivity odstraňování železa z PG pomocí odluhování. Obr. 1 znázorňuje trend nárůstu počtu bloků, které přistoupily k online dávkování PAA.

V případě online dávkování byla ve světě zaznamenána krátkodobá i dlouhodobá dávkování PAA do II.O. při provozu. Množství dávkované PAA do okruhu se pohybuje od zlomků ppb do maximálně jednotek ppb, účinnost odstranění železa ze systému je vysoce závislá na konkrétních elektrárnách a pohybuje se mezi 7 a 42 %.



Obr. 1: Závislost počtu bloků, na kterých bylo provedeno online dávkování PAA na čase [4]

První online aplikace PAA proběhla v roce 2000 na americké JE ANO-2. Cílem bylo zjistit, zda by PAA mohla pomoci s odstraněním korozních produktů z PG při koncentracích PAA v napájecí vodě až do 30 ppb. Dávkování trvalo po dobu 3 měsíců s počáteční koncentrací PAA 2 ppb, která se postupně vyšplhala až na 12 ppb. Rostoucí koncentrace Fe v odluzích, proti přibližně stejné koncentraci Fe v napájecí vodě lze vidět na obr. 2.



Obr. 2: Měření koncentrace Fe v napájecí vodě (FWA, černá křivka) a odluhu (SGA, modrá křivka), měření koncentrace PAA (fialová křivka) pro aplikaci PAA na americké JE ANO-2 v roce 2000 [2]

Koncentrace Fe ve vzorcích odluhů při dávkování PAA byla přibližně o řád větší než před začátkem dávkování. Vypočtené účinnosti odluhovaného Fe se zvýšily z 1 až 2 % před dávkováním na 10 až 100 % při dávkování. Překročení účinnosti odluhovaného Fe 100 % ukazuje, že PAA byla schopna uvolnit existující korozní produkty z povrchů II.O. a neodstraňovala pouze železo, které bylo obsaženo v napájecí vodě. Mezi další známé jaderné elektrárny, které přistoupily ke krátkodobému online dávkování PAA se řadí elektrárna McGuire 2. První elektrárnou, která aplikaci PAA prováděla dlouhodobě byla Byron 1, následovaná elektrárnou Braidwood 1.

## 2. Offline aplikace

Podstatou druhého typu aplikace je dávkování disperzantu v období, kdy je reaktor odstaven. Tyto způsoby cílí na odstranění usazenin na bázi Fe z PG a ostatních částí II.O. před začátkem plného provozu zařízení, čímž dochází ke snížení množství usazenin a eliminaci souvisejících problémů během běžného provozu. Mezi tyto způsoby aplikace disperzantu patří jeho dávkování při mokré konzervaci PG a dlouhodobé recirkulaci.

V případě mokré konzervace se PAA dává pouze do PG. Aplikace PAA při mokré konzervaci byla provedena např. na amerických JE Three Mile Island (blok 1), Braidwood (blok 1), McGuire (blok 2) nebo na belgické JE Doel (blok 3).

Podstatou dlouhodobé recirkulace je dávkování disperzantu do systému kondenzátu před startem proudění napájecí vody a korozních produktů do PG. Jeho přítomnost napomáhá k odstranění částic na bázi Fe pomocí systému úpravy kondenzátu. Aplikace PAA při tomto typu dávkování byla provedena např. na JE Byron (blok 1), ShinKori (blok 1), Palo Verde (bloky 2 a 3) nebo Three Mile Island (blok 1).

### Vliv PAA na materiály přítomné v II.O.

Před počátkem aplikace PAA je nutné provést testy kompatibility materiálů přítomných v II.O. Vliv působení PAA na materiály je různý v závislosti na zvolené strategii dávkování. [3]

V případě mokré konzervace mohou být disperzanty dákovány až do koncentrace 100 ppm bez významného efektu na materiály, které se vyskytují v elektrárnách typu PWR. Při dlouhodobé recirkulaci nemá významný vliv na materiály používané v II.O. elektráren PWR dávkování PAA o koncentraci do 1 ppm. [3]

Při online aplikacích a podmínkách panujících v II.O. elektráren PWR při provozu roste míra koroze uhlíkových ocelí s koncentrací PAA, na nerezové oceli nemá přítomnost PAA měřitelný efekt až do koncentrace 100 ppm. [3]

### Závěr

Dávkování PAA pomáhá odstraňovat korozní produkty z PG, tím dochází k jejich čištění a efektivnějšímu přenosu tepla na teplosměnných plochách. Částice jsou díky disperzantu udržovány ve vznosu a z PG se dostávají odluhováním.

### Literatura

- [1] EPRI (2012): *Dispersants for Pressurized Water Reactor Secondary Side Fouling Control: Sourcebook for Online and Offline Applications: Volumes 1 and 2*. Report 1025317, EPRI, Palo Alto (CA).
- [2] EPRI (2001): *Dispersants for Tube Fouling Control, Volume I: Qualification for a Short-Term Trial at ANO-2*. Reports 1001422, 10670327, EPRI, Palo Alto (CA) and Entergy Operations, Russellville (AR).
- [3] EPRI (2011), *Steam Generator Management Program: Generic Plant Qualification and Application Plan for Dispersant Use During Steam Generator Wet Layup*. Report 1022826, EPRI, Palo Alto (CA).
- [4] Fruzzetti, K. (2019): *PWR Secondary Dispersant Application*. Presentace, European Water Chemistry and Radiation Safety Workshop, EPRI, Hluboká nad Vltavou.