

ZMĚNY SLOŽENÍ A POROZITY ZRN TITANOVÉHO HOUBOVÉHO FILTRU MÉDIA PRIMÁRNÍHO OKRUHU SVO-1 PO DLOUHODOBÉM PROVOZU NA ETE

COMPOSITION AND POROSITY CHANGES OF TITANIUM GRAINS OF THE FILTER SVO-1 DEPURATING PRIMARY CIRCUIT MEDIA IN TEMELIN NPP AFTER LONG TERM OPERATION

Petr Brabec, Zdeněk Fencel a Libor Tomek

ÚJV Řež, a. s.

Abstrakt

Médium primárního okruhu ETE je průběžně čištěno Ti houbovým filtrem, jehož stav je mimo jiné monitorován SEM/EDS analýzou odebíraných vzorků. Složení a porozita filtru po 15 provozních kampaních byla porovnána s výchozími parametry Ti houby a odběry po 3 a 9 kampaních. Byla prokázána sorpce rozpuštěných látek i záchyt mechanických nečistot. Dlouhodobá expozice filtru v hydrotermálním prostředí média primárního okruhu se projevuje oxidací funkčního volného povrchu Ti zrn a postupným nárůstem objemu oxidických fází. Krystalizace oxidů v podobě rutilu, anatasu a ilmenitu postupně snižuje porozitu uvnitř Ti zrn. Celková porozita filtru však zůstává téměř neovlivněna.

Abstract

The medium of the primary circuit of the Temelín NPP is continually cleaned by a Ti sponge filter. Its condition is monitored by SEM/EDS analysis of the samples, as well. The composition and porosity of the filter after 15 operational campaigns were compared with the baseline parameters of the Ti sponge and sampling after 3 and 9 campaigns. Sorption of dissolved substances and capture of mechanical impurities was proved. Long-term exposure of the filter in the hydrothermal environment of the primary circuit medium causes oxidation of the functional free surface of Ti grains and a gradual increase of the oxidic phases volume. Crystallization of oxides in the form of rutile, anatase and ilmenite gradually decreases the porosity inside the Ti grains. However, the overall porosity of the filter remains almost unaffected.

Úvod

Filtr SVO-1 slouží k odstraňování nečistot z chladiva primárního okruhu. Skládá se ze čtyř funkčně nezávislých smyček a součástí každé z nich je filtr naplněný titanovou houbou. Od spuštění bloků je prováděna periodická kontrola Ti sorbentu z různých výškových úrovní filtru zaměřená na charakteristiku změn jeho složení a porozity. V akreditované Zkušební laboratoři oddělení Podpora provozu energetických zařízení ÚJV Řež, a. s. byly od počátku provozu elektrárny provedeny již 3 cykly hodnocení odebraných vzorků filtru. Společně s prvním odběrem po třech kampaních v roce 2005 byl charakterizován vzorek výchozího stavu Ti zrn houbového filtru z roku 2000 [1]. Další vzorky byly vyjmuty po devíti kampaních v roce 2011 [2]. Poslední odběr byl proveden v roce 2018 po patnácti kampaních [3]. Díky kontinuálnímu hodnocení je možné stav filtru sledovat a porovnávat v časové ose jeho provozní historie.

Metodika hodnocení

Charakterizace vzorků spočívá v dokumentaci morfologie vybraných zrn filtru, jejich chemického a fázového složení. Dále je sledována celková porozita filtru a vnitřní porozita zrn. Specifické rozdíly v metodice hodnocení vzorků v historii odběrů reflektují změny v zadání rozsahu analýz objednatelem.

V roce 2018 byly hodnoceny vzorky odebrané z výšek 140 cm a 170 cm sestavy filtru. Každý vzorek byl tvořen navážkou 10 g zrn o průměrné velikosti 1 mm. Příkon dávkového ekvivalentu

na povrchu ampule 350 $\mu\text{Sv/hod}$ kategorizuje zpracování vzorků z hlediska radiační ochrany do laboratoří v režimu Kontrolovaného a Sledovaného pásma. Povrch zrn filtru byl studován skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) na preparátu, tvořeném několika částicemi, fixovanými na samolepicím uhlíkovém terčíku. Morfologie povrchu částic byla dokumentována v sekundárních elektronech (SE) a zpětně odražených elektronech (BSE), které navíc dokáží zobrazit rozdíly v chemického složení povrchu.

Pro studium změn složení Ti zrn na jejich průřezu a hodnocení porozity byly připraveny metalografické výbrusy epoxidových vzorků fixujících částice filtru. Pro přípravu vzorku na rentgenovou mikroanalýzu chemického složení dostačovalo epoxidem zalít jen drobné množství zrn. Vzorek určený pro hodnocení porozity vyžadoval zapouzdření většího objemu částic (výška vrstvy 10 mm). Výbrusy byly připraveny standardním způsobem, tj. mechanickým broušením na metalografických papírech o zrnitosti 500-2400, leštěním pomocí diamantové pasty (zrnitost D 3 a D 0,7) a koloidní siliky v případě vzorku na měření porozity.

Obrazová dokumentace zrn, analýza jejich chemického složení a měření porozity filtru bylo prováděno na SEM VEGA TS 5130 XM s EDS analyzátozem chemického složení X-Max 80mm². Fázová analýza byla provedena metodou rentgenové práškové difraktometrie na externím pracovišti.

Morfologie a složení částic – odběr 2018

Povrch většiny dokumentovaných zrn je zcela pokrytý vrstvou idiomorfne vyvinutých krystalů. Největší krystaly přesahují velikost 10 μm . Krystaly na povrchu zrn titanového filtru jsou tvořeny oxidickými fázemi, vznikajícími reakcí média a v něm rozpuštěných látek s titanovou fází houbového filtru. Z výsledků rtg. mikroanalýzy a práškové difraktometrie vyplývá, že se jedná převážně o krystaly rutilu (fáze TiO_2), v menší míře anatasu (fáze TiO_2) a ilmenitu (fáze FeTiO_3). Mezi hodnocenými zrny Ti houby se v menšině vyskytují i zrna jejichž celý povrch není pokrytý nápadnými krystaly oxidických fází. Mezi jednotlivými krystaly oxidů nebo jejich shluky na povrchu těchto zrn je patrný hladký povrch. Nejde však o původní nepřeměněný povrch. Ze studia povrchu i příčného řezu vyplývá, že se jedná o topotaktickou vrstvu kryptokrystalického oxidu. Zrna Ti filtru s členitým povrchem mají tendenci být zcela pokryta epitaktickou vrstvou idiomorfne omezených krystalů oxidů. Ti zrna s méně topograficky výrazným oblým povrchem bývají spíše pokryta topotaktickou vrstvou oxidů, zachovávající původní hladký povrch zrna, na kterou místy nasedají epitaktické idiomorfne krystaly nebo jejich shluky. Na povrchu zrn Ti houby byly v BSE ojedinele zastíženy výrazně světlé částice s vysokým obsahem Zr.

Ze studia Ti zrn filtru v příčném řezu vyplývá, že celý jejich povrch je pokrytý oxidy (TiO_2 , FeTiO_3). Oxidy pokrývají stěny pórů, štěrbin a prasklin uvnitř jednotlivých zrn. Úzké štěrbin, praskliny a menší póry jsou oxidickými fázemi zcela vyplněny. Obecně lze konstatovat, že vrstva oxidů na volném povrchu zrn nedosahuje takové tloušťky jako na stěnách pórů uvnitř zrn. Podmínky pro krystalizaci oxidů jsou patrně na povrchu zrn méně příznivé než v uzavřenějším systému pórů a štěrbin uvnitř zrn. Zr částice s malou příměsí Sn zastíženy při dokumentaci povrchu byly pozorovány i v příčném řezu Ti zrn filtru. S největší pravděpodobností pocházejí z konstrukčního materiálu nosné sestavy palivového souboru. V bodových a plošných analýzách zrn houby byly vedle nejběžnějšího Fe dále zastíženy i příměsí následujících prvků: Mn, Ni, Cr, Si, Al, Zn.

Stanovení porozity – odběr 2018

Hodnocení porozity bylo provedeno metodou prahování BSE obrazů nasnímaných v SEM. Celková porozita vrstvy byla měřena na patnácti náhodně vybraných místech při zvětšení 60x a 150x. Výsledky celkové porozity při obou zvětšení vyšly totožně. Dále byla hodnocena vnitřní porozita zrn a procentuální zastoupení oxidů v zrně. Všechna stanovení byla provedena pro oba vzorky filtru odebrané z výšky 140 a 170 cm. Výsledky měření shrnuje tab. 1

Tab. 1: Střední hodnoty měření porozity a zastoupení oxidů z výšky 140 a 170 cm filtru v %

Výška odběru filtru	140 cm	170 cm
Celková porozita	62	61
Porozita zrn	7	15
Podíl oxidů v zrně	18	17

Srovnání průměrných hodnot celkové porozity z různé výškové úrovně ukazuje téměř shodné hodnoty. Stejný výsledek platí pro objemové zastoupení oxidů v zrně. Rozdíl v porozitě stanovené uvnitř zrn obou vzorků je dán malým souborem měření vzhledem k velké variabilitě vnitřní porozity mezi jednotlivými zrny i jejich částmi. Rozdíly jednotlivých měření vnitřní porozity se pohybovaly od 2 % do 42 %.

Změny složení filtru v provozní historii

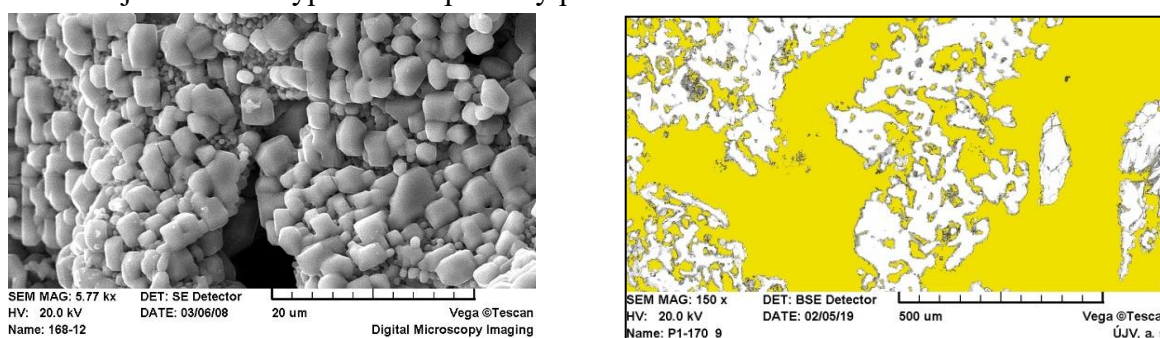
Zrna Ti houbového filtru ve výchozím stavu mají značně členitý povrch a obsahují velké množství pórů různé velikosti. Houbovitá zrna filtru, tak disponují obrovským funkčním povrchem. Čistý titan se na vzduchu velmi rychle pasivuje, což potvrdily analýzy povrchu zrn i jejich leštěných příčných výbrusů. Přítomnost tenké pasivační oxidické vrstvy se v analýzách provozně neexponovaných zrn Ti filtru odráží v přítomnosti až 5 hm. % kyslíku.

Dlouhodobá expozice filtru v hydrotermálním prostředí média primárního okruhu se projevuje oxidací funkčního volného povrchu Ti zrn a postupným nárůstem objemu oxidických fází. Hodnocením po 18 letech od instalace filtru bylo zjištěno pokrytí kompletního povrchu zrn oxidy, vytvářejícími na povrchu Ti zrn nárůsty dokonale omezených krystalů. Oxidy pokrývají stěny pórů a zcela vyplňují štěrby uvnitř zrn. V současné době oxidy zaplňují 18 % z celkového prostoru uvnitř zrn. Celkovým prostorem uvnitř zrn rozumíme součet objemu hmoty pevné fáze a objemu pórů. Oproti roku 2012 je znát určitý progres v nárůstu oxidické fáze, což se projevuje snížením porozity uvnitř zrn. Nárůsty oxidů na površích Ti zrn byly zjištěny již při hodnocení prvního odběru po třech provozních kampaních (rok 2005). Nově vznikající fáze ve filtru jsou tvořeny především produktem reakce Ti-O ve formě TiO₂. Převládá rutil, méně je zastoupen anatas. Další oxid, který se v Ti houbě poměrně běžně vyskytuje je ilmenit FeTiO₃, který vzniká za účasti Fe, rozpuštěného ve filtrovaném provozním médiu. Méně často bylo Fe a Cr v příčných řezech zjištěno v podobě intersticiálního pevného roztoku s Ti. Ojedinelé částice Zr, v některých případech doprovázené příměsí Sn, pocházející pravděpodobně z materiálu nosných částí palivového souboru, se v historii analýz odběrů objevují pravidelně. V analýzách předchozích odběrů se dále vyskytují i další doprovodné prvky, zastížené často pouze jen ojedinelé (Mn, Ni, Si, Al, Zn, P, V, Sn, B). Vzhledem k lokálnosti analýz, subjektivnímu výběru analyzovaných míst a nestejnému poměru měřených zrn nemá přílišný význam diskutovat rozdíly v průměrném kvantitativní zastoupení zjištěných prvků. I přes tato omezení lze konstatovat, že od posledního odběru nedošlo ve filtru k významnému nárůstu záhytu žádného prvku oproti minulosti. Významnější rozdíly mezi charakteristikou vzorků z různých výškových úrovní filtru nebyly zaznamenány.

Výsledky stanovení porozity lze porovnat z měření vzorku ve výchozím stavu a z odběru v roce 2018. V mezidobí nebyla porozita odběrů stanovována. Členitý povrch zrn Ti houby způsobuje při směštnání částic v násypu filtru přítomnost velkého objemového podílu mezizrnového prostoru, což se odráží ve vysoké hodnotě celkové porozity filtru. Pro neexponovaný ma-

teriál byla zjištěna celková porozita 63 %. Dlouhodobé provozní zatížení filtru nesnížilo jeho celkovou porozitu ani o celá 2 %. Fázové změny a mechanické záchyty nečistot uvnitř zrn způsobily snížení vnitřní porozity zrn dle měření z originálních 17 % na současnou hodnotu 11 %.

Poměrně zajímavým údajem je stanovení procentuálního zastoupení oxidů v zrně, které v následujících letech pravidelných kontrol filtru, může být jedním z důležitých ukazatelů změny povahy titanového sorbentu ve filtru. Objem nově tvořené oxidické fáze vzniká částečně na úkor objemu Ti fáze a částečně na úkor objemu pórů. Celková porozita je tvorbou oxidů snížena pouze nepatrně. Mezi jednotlivými zrny filtru jsou díky jejich členitosti velké mezery a jejich celkový objem je podstatně větší než suma objemu pórů uvnitř zrn. Díky příznivějším podmínkám pro krystalizaci dochází s vyšší intenzitou k zarůstání pórů a štěrbin uvnitř zrn oxidickými fázemi a progresivnějšímu snižování porozity uvnitř zrn. Z modelového výpočtu pro rutil vyplývá, že 56 % objemu tohoto oxidu vznikne na úkor objemu Ti materiálu houby a 44 % objemu oxidu vyplní volné prostory pórů a štěrbin.



Obr. 1: a) Krystaly oxidů na povrchu zrna Ti houby, b) prahování celkové porozity v řezu

Závěr

Hodnocení stavu filtru SVO-1 po 15 kampaních ukázalo, že veškerý volný vnější i vnitřní povrch titanových zrn je pokrytý oxidickými fázemi. Oxidace Ti materiálu houbového filtru je přirozeným fyzikálně-chemickým procesem, který postupně přeměňuje titanovou fázi na termodynamicky stabilnější fáze v hydrotermálním prostředí média primárního okruhu. Převládajícím oxidem je rutil (TiO_2), doprovázený anatasem (TiO_2) a ilmenitem (FeTiO_3). Ilmenit vzniká za účasti Fe, rozpuštěného v primárním médiu. Ve filtru byly zjištěny částice pocházející z nosných částí palivového souboru s vysokým obsahem Zr. V analýzách se dále vyskytovaly záchyty dalších elementů, zastížené většinou v nízkých koncentracích a spíše ojediněle (Cr, Mn, Ni, Si, Al, Zn, P, V, Sn, B). Porovnáním historie analýz lze konstatovat, že nedošlo k významnému nárůstu záchytu žádného prvku filtrem oproti minulosti. Nárůst podílu oxidické fáze v objemu filtru se projevuje především ve snižování vnitřní porozity zrn. Vzhledem k velkým mezerám mezi jednotlivými zrny houbového filtru a malému podílu vnitřní porozity zrn na celkové porozitě filtru se objemový efekt fázových změn na celkové porozitě houbového filtru projevuje jen velmi málo. Systematické rozdíly v charakteristice vzorků z různých výškových úrovní filtru nebyly zaznamenány.

Literatura

- [1] Burda, J. (2008): *Analýza titanových zrn*. Technická zpráva, DITI 302/491, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- [2] Burda, J. (2012): *Analýza titanových zrn – 2*. Technická zpráva, DITI 2302/121, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- [3] Brabec, P., Fencl, J., Tomek, L. (2018): *Analýza titanových zrn – 3*. Technická zpráva, DITI 2302/598 Rev. 1, ÚJV Řež, a. s., Řež.