

## A szekunderköri munkaközeg új, többfunkciós kondicionálása

*Dr. Ósz János, Kaszás Csilla, Tajti Tivadar*

LG Energia Kft.

1119 Budapest, Fehérvári út 89-95., +36 1 482 90 40

A paksi atomerőműben a gőzfejlesztők megbízhatóságának javítása érdekében a szekunderkör vízüzemét 1997-2000 között mind a négy blokknál módosították. Ennek eredményeként a közel homogén acél, a jó anyagminőségű szekunderkör (amely tovább javítható a teljes rézmentesítéssel), a nagy tisztaságú munkaközeg (amely tovább javítható a kibottolt oldalági csapadékvizek, s ezzel a felhasznált pótvíz mennyiségének jelentős csökkentésével) és a magas pH-jú tápvíz-kémia jelentősen csökkentette (a mai ismeretnek megfelelően minimalizálta) a gőzfejlesztők hőátadó csöveinek feszültségkorróziós vízkémiai kockázatát, de néhány kisebb jelentőségű vízüzemi problémát továbbra sem oldott meg:

- a gőzfejlesztők elrakódott konstrukciós réseinek megtisztítását,
- a nedves gőzzel érintkező felületek erózióját (a korróziótermék transzportban ma már meghatározó),
- a leállás alatti ODA konzerválás hiányosságát (gőzzel érintkező Szt20 acélfelületek nem kerülnek konzerválásra) és „nehézkességét” (ODA bomlástermékei).

A vizsgálataink alapján a poliamin-poliakrilát keverék az ammónia helyett alkalmazható kondicionáló vegyszer, amely a fenti problémák kezelésére is alkalmas, s ezzel a gőzfejlesztőkben a hőátadó csövek vízkémiai feszültségkorróziós kockázatát tovább csökkenti:

- A poliamin hatására a vízcseppek mérete csökken, s ezáltal a nedvesgőzzel érintkező felületek eróziója mérséklődik. Ez azt eredményezi, hogy a munkaközegbe kerülő, ma már meghatározó eróziós termékek árama, s így a gőzfejlesztőkbe lépő tápvíz korróziótermék-árama mérséklődik.
- A poliamin-poliakrilát keverék lúgosító hatása biztosítja a nagy tisztaságú munkaközeg elvárt kondicionálását: a tápvízben, gőzben, főkonzenzárumban a  $pH_0 = 9,3 - 9,4$ ; a gőzfejlesztő vizében a  $pH_0 = 9,0$  értékű.
- Felület tisztító hatás (poliakrilát): a gőzfejlesztők hőátadó csövein (szekunderköri berendezések felületén) lokálisan lerakódott korróziótermékeket eltávolítja.
- Diszpergáló hatás (poliakrilát és poliamin): a kolloid (1-450 nm) és diszperz (0,45-5  $\mu\text{m}$ ) korróziótermékek méretnövekedésének, s ezzel a melegoldali hőátadó csöveken való lerakódásának megakadályozása.
- Konzerváló hatás (poliamin): a szekunderköri berendezések munkaközeggel érintkező felületén kialakuló poliamin film kb. három hónapig megmarad, így az egy-két hónapos állás alatt konzerválja a szekunderkör levegővel érintkező felületeit.

### A gőzfejlesztők megbízhatósága

A paksi atomerőmű (PA) gőzfejlesztőiben (GF) létesített vízüzemenél fennállt a hőátadó csövek vízkémiai feszültségkorróziós kockázata, amit a nyugati nyomottvízes reaktorok (PWR) gőzfejlesztőire (konstrukció, szerkezeti anyag és vízkémia) kidolgozott „harmónia-elv” (hazai terminológiával vízüzemi szemlélet [1]) alkalmazása a paksi blokkok gőzfejlesztőire és kiterjesztése a szekunderköri berendezésekre már 1994-ben egyértelműen megmutatott.

- A Pakson is működő VVER-440-es gőzfejlesztők három konstrukciós hibával üzemelnek:

- A zsalus cseppleválasztó nedvességválasztása nem megfelelő, különösen a meleg csökötege felett: a kilépő gőz tervezett maximális nedvességtartalma 0,25%, a tényleges 0,3%, ami a teljesítménynöveléssel 0,5%-ra nő (a finn tapasztalat szerint).
- A csőmegfogások alatti konstrukciós rések - diszperz korróziótermékekkel való eltömődésük, valamint a

feszültségkorróziós aktivátorok és oxidáló anyagok koncentrációja miatt - lokális feszültségkorróziós helyek.

- A gőzfejlesztők leiszapolása - az elvételek helye miatt - nem hatékony.

A meghosszabbított üzemidő alatt az első két konstrukciós hiba megmarad, a leiszapolás azonban korlátozottan hatékonyabbá tehető.

- A hőátadó csövek és a két kollektor - 08H18N10T anyagminőségük miatt - érzékenyek a feszültségkorrózióra, így a gőzfejlesztőket ennek ismeretében kell üzemeltetni a meghosszabbított üzemidő alatt.
- A gőzfejlesztő adott konstrukciója és anyagminőségei mellett az egyetlen beavatkozási lehetőség a vízkémiai kockázati tényezők csökkentése, minimalizálása. Számos, a „harmóniaelvnek” megfelelő változás történt a paksi atomerőmű szekunderköri vízüzemében [1].

## A gőzfejlesztők csődugózási statisztikája

A paksi gőzfejlesztők 100%-os ellenőrzése az 1. középtávú terv lezárulásával 2004-ben fejeződött be 22 (1. blokk), 18 (4. blokk), illetve 8 (3. blokk) és 4 (2. blokk) kampánnyal a vízüzemváltás után. A szakma elfogadott feltételezése az, hogy a hőátadó csövek repedései a létesített vízüzem idején keletkezett, amelyeket később, a vizsgálat évében regisztráltak. A feltételezések szerint a 2004-ig dugózott csövek meghibásodását a létesített szekunderköri vízüzem okozta.

A 2004. évi csődugózási statisztika alapján megállapítható, hogy az egyes gőzfejlesztők különbözőképpen használódtak el (1. ábra):

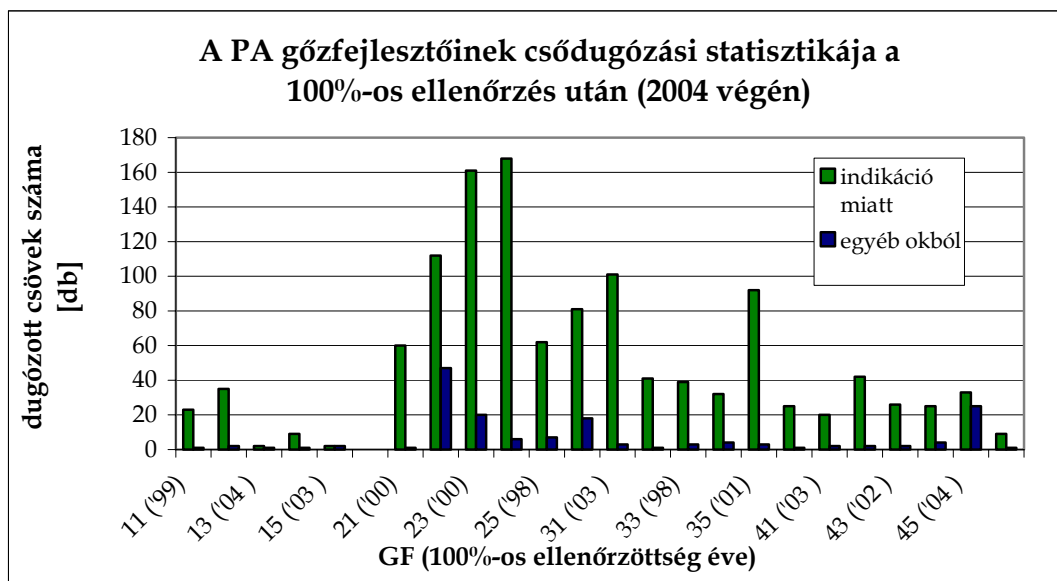
- Az indikáció miatt dugózott csövek száma 1200 db (0,9%), míg az egyéb okok miatt (üzembe helyezés előtt,

fedél bennmaradás, tévedés, vizsgálatra való kivágás stb.) a dugózott csövek száma 157 db (0,12%) volt, tehát az átlagos csődugózás 1,02%.

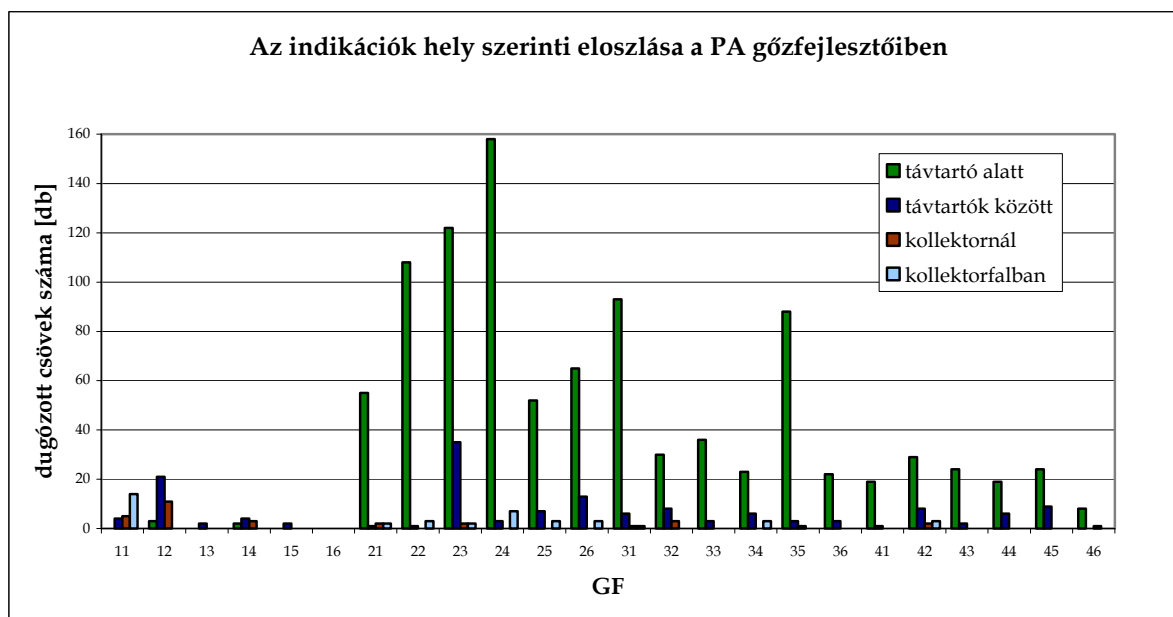
- A ledugózott csövek átlaga azonban jelentős eltéréseket takar: a 24 db gőzfejlesztőben a dugózott csövek száma 0 (16 GF) és 181 (23 GF) db közötti, részarányuk 0,00-3,27% között változik.
- Az indikáció miatt dugózott csövek hely szerinti (távtartó alatt, távtartók között, kollektornál, kollektorfalban) eloszlása (2. ábra) azt mutatja, hogy a 2-4. blokk gőzfejlesztőiben meghatározók a távtartó alatti (konstrukciós résekben levő) indikációk, ami az 1. blokk gőzfejlesztőiben alig fordul elő.

## FINEAMIN 15 kondicionáló vegyszer

A berendezések elektrokémiai és áramlás által támogatott korróziójának minimalizálása érdekében a vízgőz munkaközeg kondicionálása szükséges. Az elmúlt húsz évben új, az ammóniánál kedvezőbb (a tápvíz és a gőz adott nyomás- és hőmérséklettartományában kisebb mértékben változó) megoszlási tényezőjű illékony lúgosító vegyszerek, a monoaminok (morfolin, AMP) jelentek meg. A poliaminok az aminok - kombinatív hatás érdekében - továbbfejlesztett változata, míg az alkalmazásra javasolt többfunkciós FINEAMIN 15 poliaminok és poliakrilátok keveréke. A poliamin illékony lúgosító és egyidejűleg a munkaközeggel érintkező felületet bevonó, konzerváló hatású vegyszer. A poliakrilát nem illékony felülettisztító és diszpergáló hatású vegyszer. A FINEAMIN 15 e két vegyszer keveréke, s arányuk beállításával változtatható az adagolt vegyszer elvárt feladata.



1. ábra: A PA gőzfejlesztőinek csődugózási statisztikája a 100%-os ellenőrzés után (2004 végén)



2. ábra: Az indikációk hely szerinti eloszlása a PA gőzfejlesztőiben

### A vegyszerkiválasztás indoklása

A korróziótermék-szemcséket diszpergáló vegyszereket néhány éve alkalmazzák az amerikai PWR atomerőművekben. A diszpergáló vegyszerek alkalmazását a paksi atomerőmű szekunderkörében a gőzfejlesztők hő- és áramlástechnikai egyenlőtlenségei indokolják, nevezetesen a lokálisan lerakódott korróziótermékek eltávolítása a hűtőadó csövekről, a gőzfejlesztők vizébe jutattása és a leiszapolással való eltávolítása a gőzfejlesztőkből (szekunderkörből). Ezzel megakadályozható, hogy átmeneti üzemi állapotokban a nagyobb méretű szemcsék lepattanjanak a felületről, és a holt áramlási zónákba (a VVER-440 gőzfejlesztőknél főleg a két kollektor körüli gyűrűbe) kerülve ott összeállt iszapként felhalmozódnak.

A paksi atomerőmű lehűtő rendszerében használt ODA konzerválás egyrészt „nehézkés” kémiai-technológiai művelet, másrészt állás alatt a legnagyobb korróziósebességű, gőzzel érintkező ötvöztelen acél (Szt20) túlhevítő felületeit nem is konzerválja. A teljesítményüzemben adagolt poliamin kb. három hónapig tartó bevonatot, védelmet biztosít a felületeken, így külön vegyszeradagolás nélkül megoldja nemcsak a lehűtő rendszer, hanem a szekunderköri berendezések állás alatti (üzemen kívüli) konzerválását is.

Az aminokat (pl. morfolin, AMP) 20-25 éve alkalmazzák nyomottvizes atomerőművek szekunderkörében az ammóniánál kedvezőbb megoszlási tényezőjük miatt. 1994-ben a paksi atomerőmű szekunderköri vízüzemének elemzése során mi is vizsgáltuk az aminok alkalmazásának lehetőségét. Azt akkor elvetettük, mert a gőzfejlesztők (szekunderköri berendezések) konstrukciójának, a szerkezeti anyagoknak és a vízkémianak a harmóniáját tekintettük elsődlegesnek. Ezért akkor a szerkezeti anyag-cserék és a magas pH-jú tápvíz-kémia mellett döntöttünk.

A FINEAMIN 15 kombinatív hatását (felülettisztítás, diszpergálás, konzerválás) – tudomásunk szerint – egyetlenegy más vegyszer sem biztosítja. Ugyanakkor a FINEAMIN 15 vegyszert még nem alkalmazták nyomottvizes atomerőmű szekunderkörében, tehát nincs atomerőművi referenciája. Ezért a *paksi atomerőműben javasolt alkalmazása érdekében a legnagyobb gondossággal jártunk el.*

A FINEAMIN 15 vegyszer kombinatív hatását az oroszországi gőzerőműben ismertük meg, ahol már két éve alkalmazzák. A FINEAMIN 15 vegyszert a gőzkazán [(tápvíz-előmelegítő (ECO) és elgőzölögtető (forrcsővek)] állás alatti kémiai tisztítására, teljesítményüzemben a munkaközeg kondicionálására, a vízgőzzel érintkező felületek üzemi közbeni tisztítására és állás alatti konzerválására használják. Az oroszországi hőerőmű két éves üzemi tapasztalata tette lehetővé, hogy megfogalmazzuk azokat az elvárásokat, követelményeket, amelyek teljesítése szükséges a paksi atomerőműben való alkalmazáshoz.

### FINEAMIN 15 tulajdonságai

A FINEAMIN 15 adagolásával a magnetit védő hatású oxidrétegének képződése és morfológiája kedvezően befolyásolható. Az így kialakult magnetitréteg kisméretű kristályokból áll, és vékony, tömör réteget alkot. A FINEAMIN 15 jelenlétében a struktúrájában módosult magnetit leoldódik, az áramló munkaközeg a lerakódási helyről elviszi, s a felülettisztító hatás mindaddig folytatódik, ameddig a felület teljesen megtisztul. A holt áramlási zónákban a folyamat hosszabb ideig tart. Az adagolás megkezdését követően növelni kell a leiszapolás tömegáramát, hogy a diszpergált anyagok a gőzfejlesztőből eltávozzanak.

A FINEAMIN 15 vegyszer két összetevője közül a VVER-440 atomerőmű hőmérsékletviszonyai között a poliaminok

nem bomlanak, míg a poliakrilát a 3. nagynyomású előmelegítőben és a gőzfejlesztőkben kismértékben elbomlik. A keletkező bomlástermékek: CO<sub>2</sub>, acetát és propionát, ez utóbbi kettő 1-10 µg/dm<sup>3</sup> koncentrációjú míg a szén-dioxid (valószínűleg) nagyobb (10-100 µg/dm<sup>3</sup>).

A FINEAMIN termékekben a feszültségkorróziós aktivátorok a 1. táblázat szerinti részarányban vannak jelen.

1. táblázat Feszültségkorróziós aktivátorok a FINEAMIN termékekben

Feszültségkorróziós aktivátor	Koncentráció
Klorid-ion	< 0,001%
Szulfát-ion	-
Nátrium-ion*	0,41%

\*A poliakrilsav (POC) pH értéke 2-3 között van, ezért a gyártás során a pH értéket nátrium-hidroxiddal állítják be pH = 7 értékre. Az alkalizálás során a poliakrilsav és a nátrium-hidroxid komplexet képez.

A PA szekunderkörében használt ammónia és hidrazin maximális klorid ion koncentrációja 0,001 tömeg %, ennek a FINEAMIN megfelel. A hidrazin maximális szulfát-ion koncentrációja 0,005 tömeg %, a FINEAMIN-ra nincs adat. Nátrium ionra nincs előírás („C” minőségi fokozatú ipari nátrium-hidroxidban a NaCl tartalom max. 0,2 tömeg %), de a FINEAMIN-é egyértelműen nagy.

Nincs arra vonatkozó adat, hogy a gőzfejlesztő víz hőmérsékletén (258,7 °C) mekkora a poliakrilát nátrium-bomlástermékeinek koncentrációja, de ezen a hőmérsékleten csak kis mennyisége bomlik. A Schwedt erőműben (p<sub>1</sub> = 120 bar, t<sub>s</sub> = 324,6 °C), ahol jelentősebb a poliakrilát bomlása, a tápvíznek (gőznek) a VGB irányértékei által előírt Na ion koncentráció (0,01 mg/dm<sup>3</sup>) FINEAMIN 15 adagolás mellett betartható. A paksi atomerőmű munkaközege azonban nagy tisztaságú, a gőzfejlesztő-víz elvárt Na ion koncentrációja < 0,01 mg/dm<sup>3</sup>, ezért ezen a hőmérsékleten kísérletekkel kell majd meghatározni a poliakrilát bomlását és a keletkező Na ionok koncentrációját!

A tiszta vízben mért 1,3-1,4 µm/év korróziósebesség a polírozott fémfelületre vonatkozó kezdeti érték, melyek a

védőréteg kialakulását követően összhangba hozható az irodalomból ismert tapasztalattal, amely szerint az AISI304 minőségű polírozott acél korróziósebessége 300 °C-os tiszta vízben 0,3 µm/év. A FINEAMIN 12 (lúgosító poliamin) hatására a korrózió sebessége mintegy 0,5 µm/év értékre csökkent, ami annak tulajdonítható, hogy a lúgos közegben kisebb a korrózió sebessége.

A szénacél lemezek felületén már a kísérletek viszonylag rövid időtartama alatt is nagyobb mennyiségű fekete korróziótermék (magnetit) képződött. A korrózió kezdeti sebessége, így a képződő magnetitréteg vastagságának növekedése ionmentes vízben 19,9 és 20,7 µm/év, míg FINEAMIN 12 oldatban 10,3 és 16,01 µm/év érték között változott.

Az elvégzett korróziós kísérletek alapján egyértelműen megállapítható, hogy a gőzfejlesztő hőátadó csöveinek (ausztenites acél) és köpenyének (ötvetetlen acél elemeinek) korróziósebességét a lúgosító poliamin (FINEAMIN 12) a jelenlegi kondicionáló vegyszerrel, az ammóniával azonos értéken biztosítja.

A FINEAMIN vízcseppméretet csökkentő hatásának nagy jelentősége van telített gőzös körfolyamatban, így a paksi atomerőműben, ahol az expanzió nagy része nedves gőz tartományban történik. A nedves gőzzel érintkező szekunderköri berendezések meghatározó degradációja a felületek eróziója, ami a szerkezeti anyag cserékkel jelentősen mérséklődött. A FINEAMIN csökkenti a vízcseppek méretét, s ezzel a felületeknek az ütköző vízcseppek felületre ható erejét, azaz az erózió mértékét. A gőz-körfolyamat korróziótermék transzportjában ma már meghatározó forrás a nedves gőzzel érintkező felületek eróziója, ezért a FINEAMIN adagolással a munkaközeg korróziótermék transzportja, a gőzfejlesztőkbe kerülő korróziótermék-áram (a hőátadó csövek lerakódásának kockázata) tovább csökkenthető.

A FINEAMIN 15 vegyszer alkalmazása a paksi atomerőműben tehát ígéretes, megoldhatja a PA szekunderköri vízüzemének néhány eddig nem orvosolt, kisebb problémáját. A FINEAMIN vegyszert nyomottvízes atomerőműben eddig még nem alkalmazták, ezért a paksi atomerőműben történő alkalmazásához a leg gondosabban kell eljárunk, mert nem elegendők a FINEAMIN-ról rendelkezésre álló ismeretek.

## Irodalomjegyzék

- [1] Ősz J.: Nagy tisztaságú munkaközeggel üzemelő gőzerőművek. Magyar Energetika 2007/6, p41-45.  
 [2] Réstisztítási technológia kidolgozása a gőzfejlesztők hőátadó csöveire. LG Energia Kft tanulmány, Budapest, 2008. április 14.