

**ČVUT - Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**  
*Katedra jaderné chemie*

**Chemie provozu jaderných elektráren**  
*(Učební texty - přepracované vydání)*

**Doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.**  
**Doc. Ing. Rostislav Silber, CSc.**

***V Praze dne 16. února 2015***

## Úvod

Předkládané učební texty jsou určeny pro posluchače Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT Praha, kteří si na Katedře jaderné chemie zapsali předmět "Chemie provozu jaderných elektráren", event. na Katedře reaktorů předmět "Chemie".

Kapitoly 1. - 3. jsou věnovány v podstatě popisu technologií předúpravy a úpravy napájecích a chladících vod, a to jak pro neaktivní, tak i aktivní (zde se jedná o dekontaminaci vod) části jaderné elektrárny (JE). Posluchači se seznámí nejen s metodami čištění vstupních vod, jako je filtrace, čiření, sedimentace apod., ale také s metodami separace rozpuštěných látek především pomocí měničů iontů; jsou zde zahrnuty i postupy čištění plynných, radioaktivních odpadů. Dominantní význam mají procesy založené na aplikaci měničů iontů, jejichž vlastnosti dané hlavně typem funkčních skupin, event. i strukturou nosného skeletu, jsou proto poměrně podrobně popsány.

Ve 4. kapitole jsou stručně popsány postupy solidifikace radioaktivních odpadů s důrazem na ty, které jsou používány na jaderných elektrárnách, tj. na bitumenaci, event. cementaci. Podrobnější informace mohou posluchači získat ze skript "Technologie jaderných paliv II", která jsou k dispozici jak v knihovně fakulty, tak i v prodejně skript ČVUT.

Poslední 5. kapitola, kterou zpracoval Ing. Rostislav Silber, CSc., je věnována problematice koroze; jsou zde stručně popsány teoretické základy tohoto procesu a způsoby ochrany konstrukčních materiálů na exponovaných místech JE.

### Použitá literatura:

Josef Wünsch a kolektiv: Technická příručka pro pracovníky v oboru úpravy vody. ČKD DUKLA, n.p., Praha, 1981.

Ing. Antonín Kremer a kolektiv: Chemická problematika jaderné elektrárny. Koncernové školící a výcvikové středisko ČEZ, Brno, 1990.

Kolektiv autorů: Chemie v JE Temelín (studijní materiál pro rekvalifikaci personálu JE Temelín), srpen 1992.

Vl. Souček, J. Langhans a J. Shejbal: Chemie vodních okruhů v jaderných elektrárnách typu VVER, Studie 8/1988. Ústřední informační středisko pro jaderný program, Praha - Zbraslav, 1988.

E. Malášek, O. Vojtěch: Solidifikace radioaktivních odpadů z jaderných elektráren, Studie 9/1988. Ústřední informační středisko pro jaderný program, Praha - Zbraslav, 1988.

K. Štamberg: Technologie jaderných paliv II, druhé přepracované vydání. Nakladatelství ČVUT, Praha 2005.

R. Bartoníček: Navrhování protikoroze ochrany, SNTL, Praha 1980

R. Bartoníček a kol.: Koroze a protikoroze ochrana kovů, Academia, Praha 1966

Kolektiv: Volba materiálu a protikoroze ochrana v chemickém průmyslu. SNTL Praha 1980

# 1. Chemický a radiochemický režim provozů jaderné elektrárny

## 1.1. Přehled úpravárenských technologií

### 1.1.1. Základní technologie

- a) Předúprava vody
- b) Úprava vod
  - primárního okruhu (PO)
  - sekundárního okruhu (SO)
  - chladících okruhů (CHO)
  - bazénů s vyhořelými palivovými články
- c) Zpracování vodárenských kalů
- d) Čištění odpadních vod
- e) Zpracování a likvidace radioaktivních odpadů (RAO)
- f) Dekontaminace povrchů

### 1.1.2. Co technologie zajišťují

- a) Složení chladících vod
    - K d e:** PO, SO, bazény s vyhořelými palivovými články
    - CHO - okruh kondenzátorů turbíny (přes chladicí věže)
      - okruh malého chlazení (okruh technické vody důležité, TDV, a okruh technické vody nedůležité - TVN)
    - J a k:**
      - čištěním pomocí ionexů
      - odpouštěním
      - doplňováním
      - úpravou pH, O<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
      - pomocí odluhů a odkalů parogenerátoru
      - úpravou surové (vstupní) vody
  - b) Teplotu chladicí vody
    - J a k:**
      - cirkulací přes chladicí věže
      - pomocí stanice chladu
      - přívodem čerstvé vody, apod.
  - c) Složení odpadních vod
    - včetně obsahu NL (nerozpustných látek), olejů, apod.,
    - při dodržení závazných limitů, které jsou stanoveny vodohospodářskými orgány.
  - d) Složení neaktivních kalů
  - e) Likvidaci biologické kontaminace okruhů chladících vod
  - f) Čištění odsávaných plynů
  - g) Zpracování, solidifikaci a ukládání RAO
- C í l** - minimalizace
- koroze,
  - usazování korozních a štěpných produktů v PO a kalů na teplovýměnných plochách SO,
  - spotřeby vody,

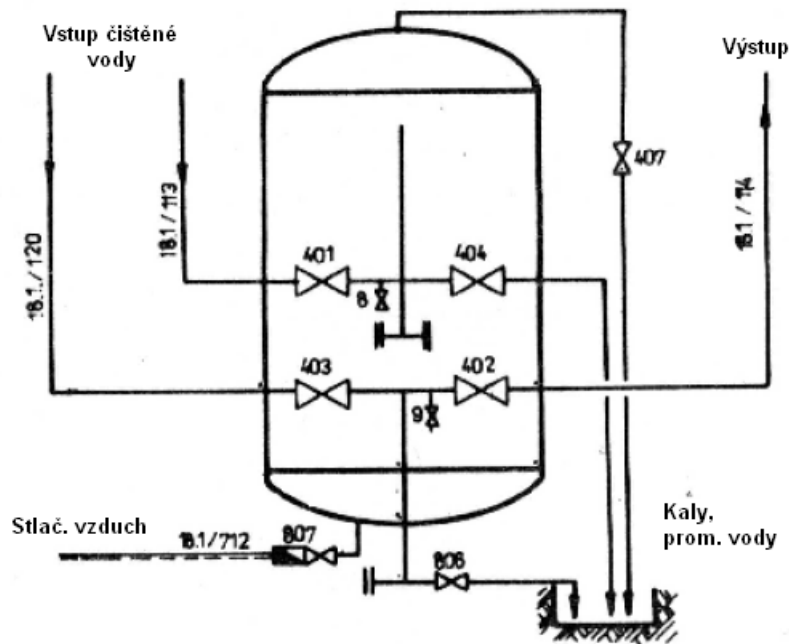
- obsahu kontaminantů v bazénech s vyhořelými palivovými články a v PO.
- maximalizace
  - čistoty vypouštěných vod a plynů (pod hranici MPK (maximálně přípustné koncentrace)),
  - bezpečnosti provozu, obsluhy, apod.

## 1.2. Principy úpravárenských technologií

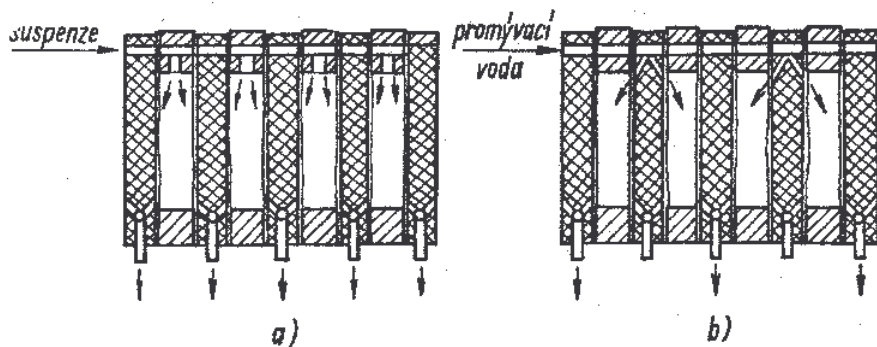
### 1.2.1. Mechanické operace (separace fází)

#### a) Filtrace

- princip filtrace (záchyt pevné fáze na filtrační přepážce, nebo v porézní vrstvě zrnitého materiálu),
- aplikace flokulačních činidel (agregací malých částic se zvýší filtrační rychlost),
- typy zařízení
  - kolona s pevným filtračním ložem (písek, ionex), viz Obr. 1,
  - kalolis (tlakový filtr - princip činnosti je na Obr. 2),
  - rotační bubnový (princip činnosti je na Obr. 3), příp. diskový filtr,
  - náplavný filtr (filtrační přepážkou je vrstva jemnozrnného materiálu)



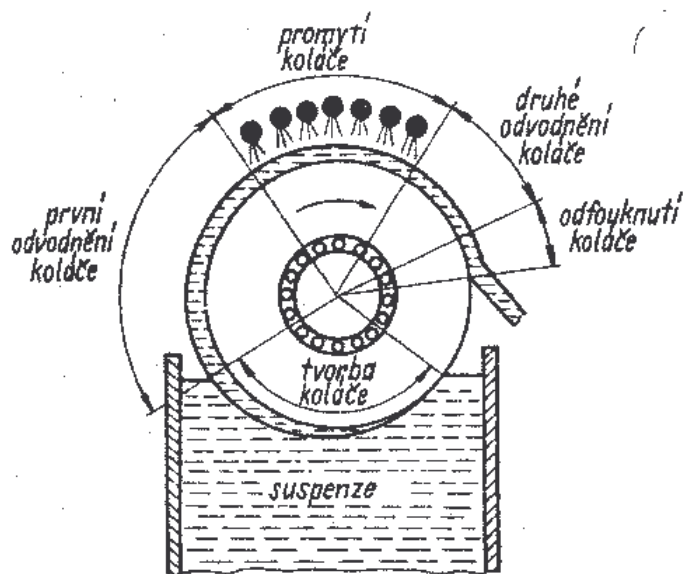
Obr. 1  
Pískový filtr



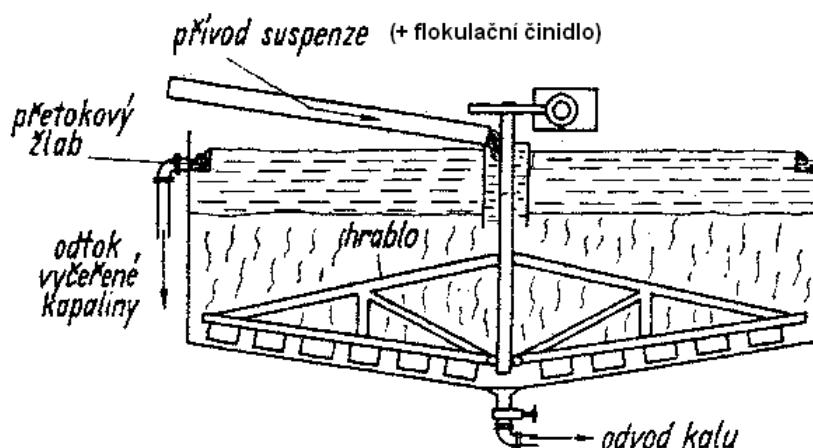
Obr. 2  
Kalolis (tlakový filtr) - princip činnosti

b) Sedimentace

- princip sedimentace, resp. usazování (zahuštění pevné fáze využitím pádové rychlosti jednotlivých částic),
- aplikace flokulačních činidel (agregací malých částic se zvýší pádová rychlost),
- typy zařízení - kónické usazovačky, Dorrovy zahušťovače (viz Obr. 4), usazovací nádrže, aj.



Obr. 3  
Rotační vakuový bubnový filtr - princip činnosti



Obr. 4  
Schéma Dorrova zahušťovače

### c) Odstředování

- princip odstředování (v podstatě usazování pod vlivem odstředivých sil, rychlost
- usazování je výrazně zvýšena a lze účinně separovat i jemně dispergované látky),
- zařízení - kontinuální, diskontinuální, filtrační odstředivky.

## 1.2.2. Fyzikálně-chemické, chemické a fyzikální operace

### A) Čiření

- používá se k odstranění
  - koloidních látek anorganické i organické povahy (huminových kyselin),
  - jemně dispergovaných látek (jemných disperzí),
  - rozpuštěných látek (srážením, příp. adsorpcí na tzv. vločkovém mraku).
- v provozním měřítku se jedná o kontinuální proces probíhající v čičiči, jehož podstatou je tvorba vločkového mraku, na který při průchodu čištěné vody se zachycují nečistoty (v některých případech se látky přítomné ve vodě podílejí též na tvorbě vločkového mraku),
- čištěná voda prochází vločkovým mrakem zdola nahoru, a to takovou průtokovou rychlostí, aby vločkový mrak byl udržován ve vznosu, resp. v tzv. fluidním stavu - vytváří se tzv. fluidní lože,
- jednotlivé základní stěpy procesu:
  - do vstupující čištěné vody se přidávají koagulační činidla za účelem vzniku sraženiny,
  - agregace (flokulace) sraženiny, event. za použití flokulačního činidla,
  - vznik vločkového mraku,
  - záchyt nečistot vločkovým mrakem,
  - nepřetržitě odtažování části vločkového mraku (tj. kalu) z čičiče,
  - kontrolní filtrace vystupující vyčištěné, resp. vyčiřené vody.

### Nejčastěji používané způsoby čiření (tvorby sraženiny):

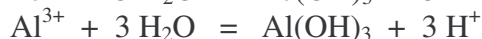
a) Kyselé čiření (neúplná hydrolýza  $Fe^{3+}$ , příp.  $Al^{3+}$ , je nutná regulace pH)



Částice vzniklé sraženiny  $(\text{Fe}(\text{OH})_{2,5})^{0,5+}$  mají náboj a v důsledku toho - za určitých (vhodných) podmínek - je koagulace, příp. i záchyt nečistot účinnější.

Koagulant je dodáván ve formě železité, event. hlinité sole (chloridy, sírany).

**b) Neutrální čiření (úplná hydrolyza, regulace pH není zpravidla nutná)**



Vzniklá sraženina  $(\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3)$  se vyznačuje velkým měrným povrchem a zpravidla velmi dobrou sorpční schopností pro iontové formy nečistot.

**c) Zásadité čiření (při pH 9 - 10)**

- pH se zpravidla upravuje pomocí vápenného mléka  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ,

- používá se v případech, kdy čištěná voda má vysokou karbonátovou tvrdost, resp. obsahuje složky, které se přidavkem vápenného mléka srážejí, např.:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  (resp.  $\text{HSiO}_3^-$ , při pH cca 12  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) a sráží se  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ .

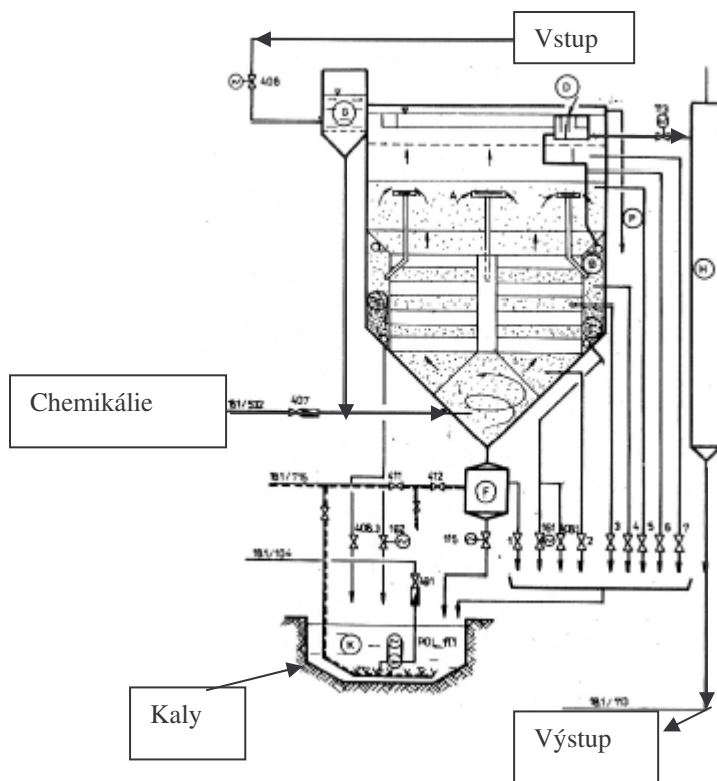
**d) Srážecí postupy spojené s oxidačními reakcemi**

- v případě úpravy vod s vysokými obsahy  $\text{Fe}^{2+}$ , příp.  $\text{Mn}^{2+}$  se tyto oxidují na  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , a sice za vzniku sraženiny  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , příp.  $\text{MnO}_2$ ,

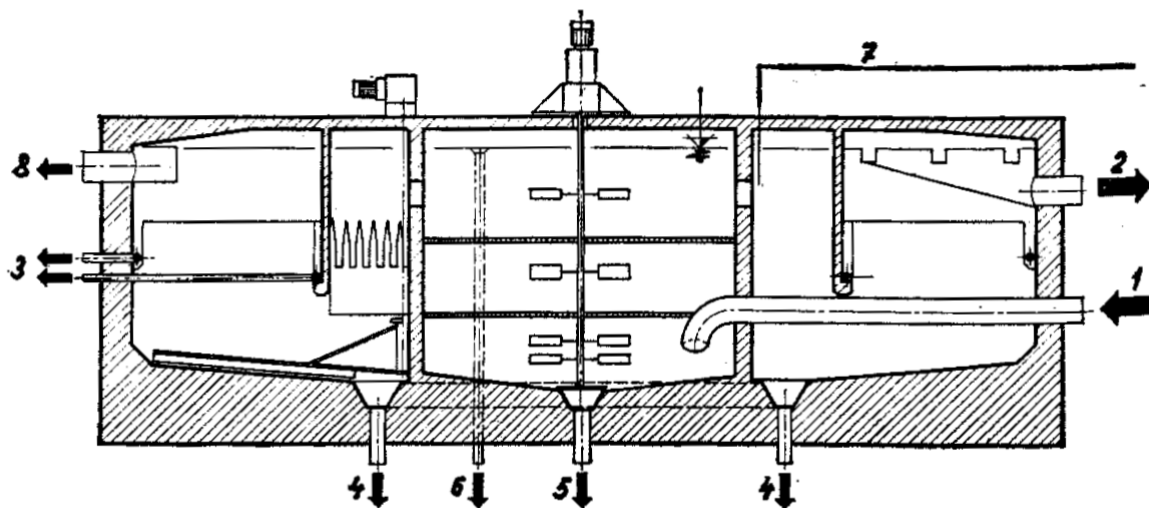
- v průmyslové praxi se k oxidaci používá: atmosférický kyslík, event.  $\text{KMnO}_4$ , nebo  $\text{Cl}_2$ .

## **Provozní čiřiče**

Pro průmyslové využití byla vyvinuta řada různých typů čiřičů, lišících se velikostí a celkovou geometrií; vždy se však jedná o kontinuálně pracující zařízení. Např., v případě čiřiče typu DUKLA, tangenciálně nasměrovanou tryskou (tryskami), se do spodní kónické části přivádí čištěná, odvzdušněná voda. Koagulant, event. i flokulační činidlo, jsou kontinuálně dávkovány do blízkosti vstupních trysek. Vytvořené flokule vytvářejí fluidní lože, kterým voda prostupuje (a současně jej udržuje ve vznosu) a nakonec – bez flokulí - odchází sběrnými žlaby. Kal je kontinuálně odtahován takovým způsobem, aby se ustavila hmotnostní rovnováha mezi přívodem a odvodem koagulantu při zachování dostatečné hustoty vločkového mraku. Schéma čiřiče typu DUKLA je na Obr. 5a, typu Binar-Bělský na obr. 5b a sestavy čiřičů typu Binar-Bělský pro čištění vod hlavního chladicího okruhu (přes věže) je na Obr. 5c:

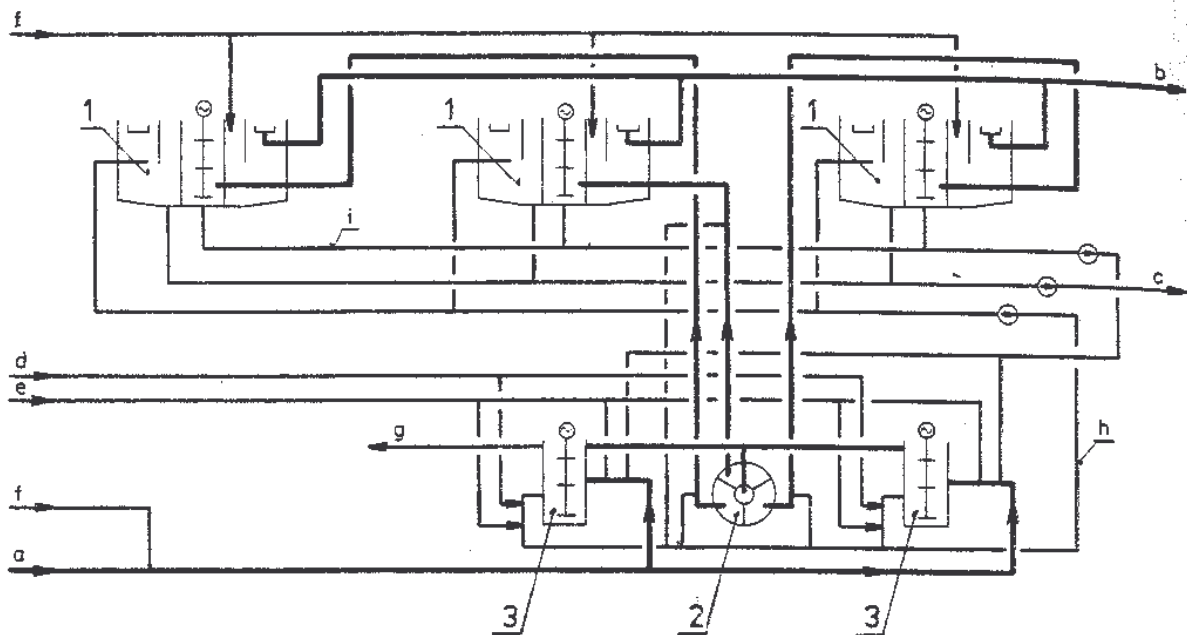


Obr. 5a  
Schéma provozního čističe typu DUKLA



Obr. 5b: Čistič Binar-Bělský modifikovaný pro použití pomocných flokulantů  
 1 — vstup surové vody; 2 — výstup vyčiřené vody; 3 — odtah kalu z hladiny vznášeného lože;  
 4 — odkal; 5 — vyprazdňování flokulační komory; 6 — přeпад pro odstranění pěnivých nečistot;  
 7 — přívod pomocného flokulantu; 8 — přeпад





Obr. 5c

Schéma zařízení pro úpravu vody chladicího okruhu (CHO)

1 – čířící reaktory, 2 – rozdělovník vody, 3 – reaktivační nádrže;

a – přívod surové vody, b – vyčiřená voda, c – odkal reaktorů, d – 10 %  $H_2SO_4$ , e – 10 %  $FeCl_3$ , f – cirkulační voda z chladicího okruhu věží, g – odvod do dalšího čířícího systému, h – odtah z kalového mraku, i – vypouštění čířiče.

Při číření se dále používají:

- míchané reaktory na přípravu roztoků koagulantů, flokulačního činidla, činidel na úpravu pH, apod.,
- dávkovací čerpadla, automatické regulátory pH, zásobní nádrže, apod.,
- filtr na kontrolní filtraci vyčiřené vody (např. pískový filtr).

## B) Výměna iontů

### (aplikace měničů iontů pro úpravu vod v JE)

#### a) Rozsah použití

k úpravě vod chladících okruhů,

- k úpravě přídavných vod,
- k dočišťování kondenzátu brýdových par,
- k odstraňování radioaktivních nečistot přítomných v iontových formách, a to především z chladiva PO a bazénů s vyhořelými palivovými články,
- k odstraňování radioaktivních suspendovaných látek, opět především z chladiva PO, mechanismem filtrace.

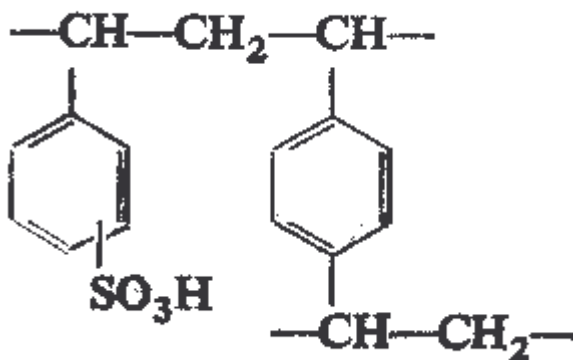
**Princip použití měničů iontů (ionexů):** v provozním měřítku (v námi uvažované aplikaci) se jedná o diskontinuální proces, při kterém přes kolonu s pevnou vrstvou ionexu protéká čištěná voda: po nasycení vrstvy ionexu daným kontaminantem (kontaminanty) se kolona postupně přepojí na operace promytí, regenerace a promytí, aby mohla být znovu použita k záchytu nečistot; jen ve vyjimečných případech se jedná o jednorázové použití vrstvy ionexu. V jednom případě se používá tzv. externí regenerace ionexů.

**V rámci vodního hospodářství JE je aplikace měničů iontů nejvýznamnějším a relativně nejvíce používaným procesem !**

#### b) Základní typy měničů iontů - nosný skelet a funkční skupiny

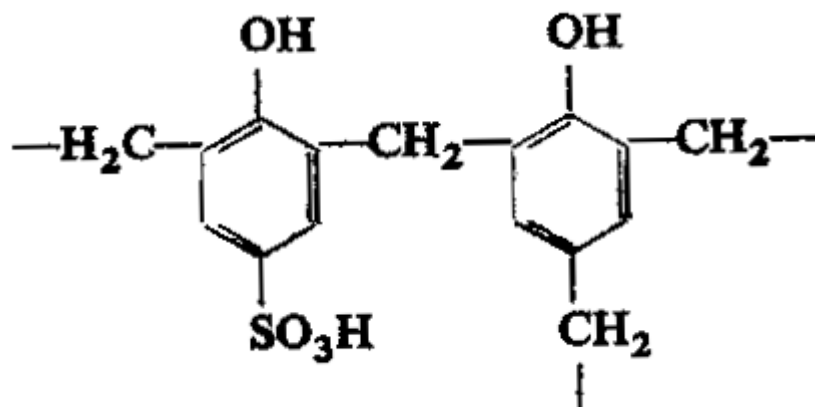
##### b-1) Silně kyselá měniče kationtů (silně kyselá katexy)

- skelet - nejčastěji se jedná o styren-divinylbenzénové perlové kopolymery standardního, nebo makroporézního typu; starší typy měly skelet na bázi, např., fenol (naftalen)-formaldehydového polykondenzátu;
- funkční skupina - sulfo-skupina,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , vázaná buď přímo na benzenovém jádře, nebo přes metylénový můstek;
- komerční značky - např.: Dowex 50, Amberlite IR-120, Lewatit S 100, Varion KS, Amberjet 1200 H (nejnovější typ prakticky monodisperzního katexu), aj. - na Obr. 6 je schéma struktury katexu zn. Dowex 50 a na Obr. 7 katexu staršího typu KU-1:



Obr. 6

Strukturní jednotka silně kyselého katexu typu Dowex 50 na bázi sulfonovaného styren-divinylbenzénového kopolymeru

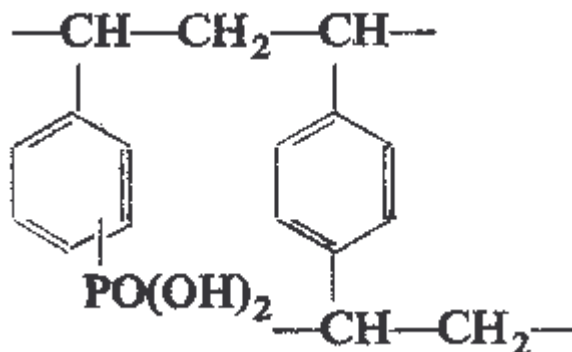


Obr. 7

Strukturní jednotka silně kyselého katexu staršího typu (např., zn. KU-1) na bázi sulfonovaného fenol-formaldehydového polykondenzátu

**b-2) Středně kyselé měniče kationtů (středně kyselý katexy)**

- skelet - zpravidla na bázi styren-divinylbenzénového perlového kopolymeru, případně zesíťovaného polyvinylalkoholu, apod.;
- funkční skupiny - odvozené od kyseliny fosforité, event. fosforečné,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ;
- komerční značky - např., Duolite C-63 (nedosáhly širšího použití !); schéma je na Obr. 8:

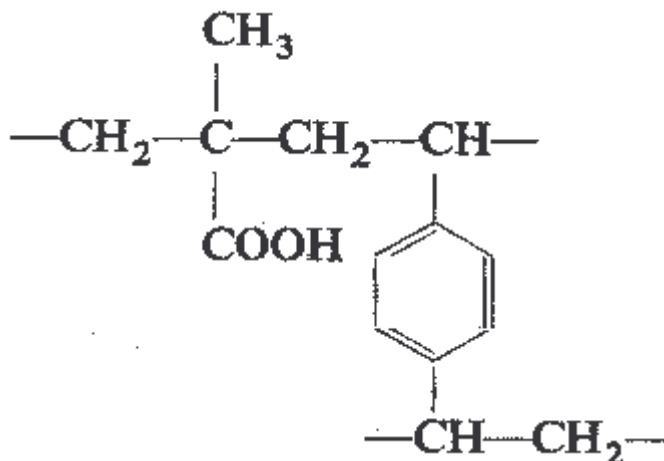


Obr. 8

Strukturní jednotka středně kyselého katexu (např. zn. Duolite C-63) na bázi styren-divinylbenzénového kopolymeru postupně upraveného fosforylací s  $\text{PCl}_3$  (= vnesení skupin  $-\text{PCl}_2$ ), hydrolysou skupin  $-\text{PCl}_2$  na  $-\text{P}(\text{OH})_2$  a jejich oxidací na  $-\text{PO}(\text{OH})_2$

**b-3) Slabě kyselý měniče kationtů (slabě kyselý katexy)**

- skelet - nejčastěji se jedná o perlový kopolymer kyseliny akrylové, nebo metakrylové s divinylbenzénem, v případě starších typů, např., o polykondenzáty kyseliny resorcylové (event. + fenol) s formaldehydem;
- funkční skupina - karboxylová,  $-\text{COOH}$ , nebo ve směsi s fenolickými skupinami  $-\text{OH}$ ;
- komerční značky - např.: Amberlite IRC-50 (viz Obr. 9), Lewatit CNP 80, Varion KCO.

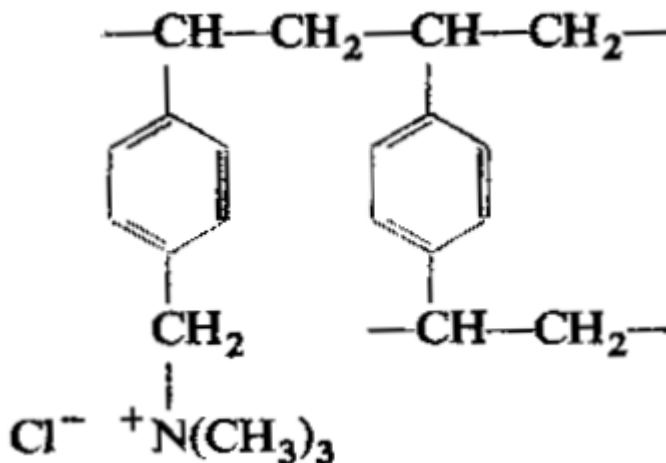


Obr. 9

Strukturní jednotka slabě kyselého karboxylového katexu (např. zn. Amberlite IRC-50) na bázi kopolymeru kyseliny metakrylové s divinylbenzénem

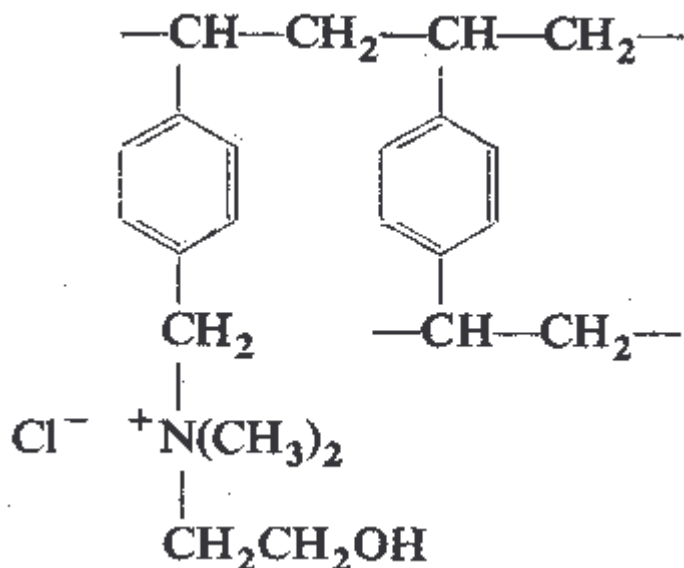
**b-4) Silně bazické měniče aniontů (silně bazické anexy)**

- skelet - nejčastěji se jedná o styren-divinylbenzénové perlové kopolymery standardního, nebo makroporézního typu; starší typy měly skelet na bázi, např., polyaminů s kvarterizovaným dusíkem pomocí epichlorhydrinu, apod.;
- funkční skupiny - vždy obsahují kvartérní dusík:  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$  (= Typ I),  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}^-$  (= Typ II), pyridiniový dusík;
- komerční značky - např.: Dowex 1 (Typ I, Obr. 10), Dowex 2 (Typ II, Obr. 11), Amberlite IRA-400 a Amberjet 4200 Cl (Typ I), Varion AT (Typ I), AMP a Varion AP (pyridiniový dusík, Obr. 12); starší typy, např.: Wofatit L-165, Anex EDE-10P, aj.



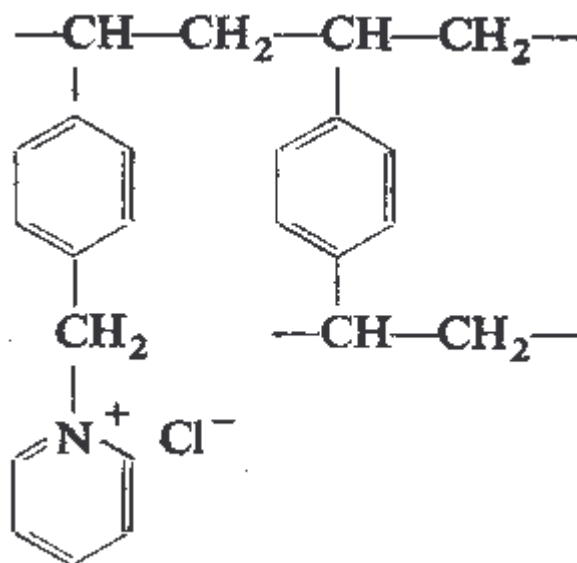
Obr. 10

Strukturní jednotka silně bazického anexu zn. Dowex 1 (Typ I) na bázi styren-divinylbenzénového kopolymeru (princip přípravy: chlormetylace kuličkového kopolymeru a následná aminace s tri-metylamínem)



Obr. 11

Strukturní jednotka silně bazického anexu zn. Dowex 2 (Typ II) na bázi styrén-divinylbenzénového kopolymeru (princip přípravy: chlormetylace kopolymeru a následná aminace s di-metyl-etylol aminem)



Obr. 12

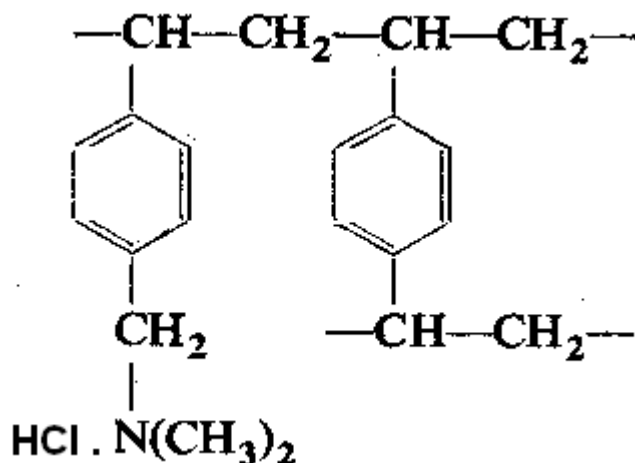
Strukturní jednotka silně bazického anexu s pyridiniovými funkčními skupinami (např. zn. AMP, příp. Varion AP) na bázi styrén-divinylbenzénového kopolymeru (princip přípravy: chlormetylace kopolymeru s následnou aminací pyridinem)

***b-5) Slabě (středně) bazické měniče aniontů (slabě (středně) bazické anexy)***

- **skelet** - nejčastěji se jedná o styren-divinylbenzénové perlové kopolymeru standardního, nebo makroporézního typu; starší typy měly skelet na bázi, např., polykondenzátu m-fenylén-diaminu s formaldehydem, polyaminů, apod.;
- **funkční skupiny** - na bázi primárního (-NH<sub>2</sub>), sekundárního (-NH(R<sub>1</sub>)), event. terciárního (-N(R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>)) dusíku;
- **komerční značky** - např., Dowex 3, Amberlite IR-45, Varion ADA, aj. - viz Obr. 13; starší typy, např., Anex MFD, Wofatit M, Wofatit L-150, Amberlite IR-4B, aj.

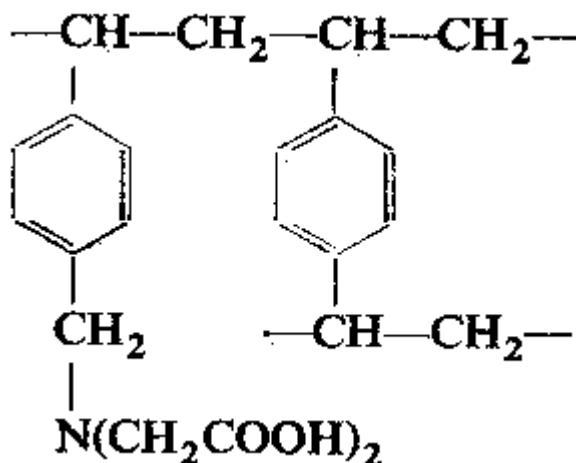
b-6) Chelátové ionexy

- skelet - v současné době nejčastěji na bázi perlového styrén-divinylbenzénového kopolymeru;
- funkční skupiny - např., iminodioctová, která může v roztoku s ionty vytvářet chelátovou vazbu;
- chelátové ionexy patří ke speciálním typům, které mají v určité oblasti pH zvýšenou selektivitu vůči iontům barevných kovů, do této skupiny patří Dowex A1 a Lewatit TP-207, viz Obr. 14:



Obr. 13

Strukturální jednotka slabě (středně) bazického anexu v Cl<sup>-</sup> formě se skeletem na bázi styren-divinylbenzénového kopolymeru (princip přípravy je analogický k přípravě anexů výše popsané); tyto jednotky jsou součástí, např., anexů zn. Dowex 3 a Amberlite IR-45,



Obr. 14

Strukturální jednotka chelátového ionexu na bázi styren- divinylbenzénového kopolymeru s iminodioctovými funkčními skupinami (např. zn. Dowex A1)

b-7) Ostatní typy měničů iontů, resp. sorbentů obecně

- Anorganické ionexy - přírodní, případně dále upravené, nebo synteticky připravené materiály na bázi hlinitokřemičitanů, solí heteropolykyselin (např., fosfomolybdenany,

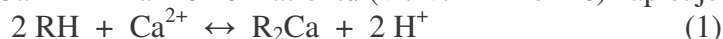
fosfowolframany, aj.), hydratovaných oxidů trojmocných a čtyřmocných kovů (např.,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), zirkoničitany, aj. Převážně jsou aplikovatelné v oblastech slabě kyselého až slabě alkalického pH, zpravidla sorbují kationtově-výměnným mechanismem. V relaci k organickým ionexům se vyznačují výrazně vyšší odolností vůči radioaktivnímu záření, což je předurčuje k aplikaci při dekontaminaci radioaktivních odpadů, a selektivitou pro alkalické kovy (např., s výhodou jsou využitelné při dekontaminaci vod od  $^{137}\text{Cs}$ ). Mají ovšem omezenou chemickou stabilitu, což souvisí výše uvedeným intervalem využitelného pH.

- **Kompozitní sorbenty** - v principu se jedná o kombinaci organického skeletu se sorbenty anorganického typu (ty jsou při přípravě vhodným způsobem inkorporovány do polymerního skeletu, např., do částečně hydrolyzovaného polyakrylonitrilu). Takto lze připravit sorbenty více či méně v kuličkové formě. Sorpční vlastnosti jsou v podstatě dány typem inkorporovaného sorbentu.
- **Selektivní ionexy** - do této skupiny se zařazují ionexy vyznačující se za určitých podmínek zvýšenou selektivitou k malé skupině iontů, nebo pouze k jednomu iontu (pak se někdy označují jako specifické ionexy). Typickým zástupcem této skupiny je např. chelátový ionex zn. Dowex A1.

### c) **Základní vlastnosti měničů iontů**

#### c-1) Iontová výměna

- Výměnné reakce probíhají ve dvoufázovém systému, ionex - roztok, a to na funkčních skupinách daného ionexu; reakce jsou vratné a stechiometrické. Lze je charakterizovat rovnovážnou konstantou, mají své určité kinetické parametry a obecně jejich průběh a rovnovážný stav závisí na složení roztoku, teplotě, tlaku (jeho vliv je zpravidla minimální) a rychlost výměny - kromě zmíněné teploty - je též funkcí takových parametrů, jako např., velikosti částic ionexu, rychlosti míchání, rychlosti toku roztoku ionexovou vrstvou apod.
- Např., výměnu  $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$  na měniči kationtů (v tzv.  $\text{H}^+$  - formě) zapisujeme takto:



zde R je symbolem pro funkční skupinu  $-\text{SO}_3^-$ , nebo  $\text{COO}^-$ . Je patrné, že zleva doprava probíhá sorpce  $\text{Ca}^{2+}$  a v opačném směru sorpce  $\text{H}^+$ , resp. regenerace katexu (zpětný převod do  $\text{H}^+$  - formy).

Rovnovážná konstanta reakce (1) má klasický tvar: 
$$K = \frac{[\text{R}_2\text{Ca}][\text{H}^+]^2}{[\text{RH}]^2[\text{Ca}^{2+}]} \quad (2)$$

O směru reakce (1) rozhodují reakční podmínky, především složení roztoku (pro regeneraci katexu musíme použít alespoň cca 1M HCl, příp. 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

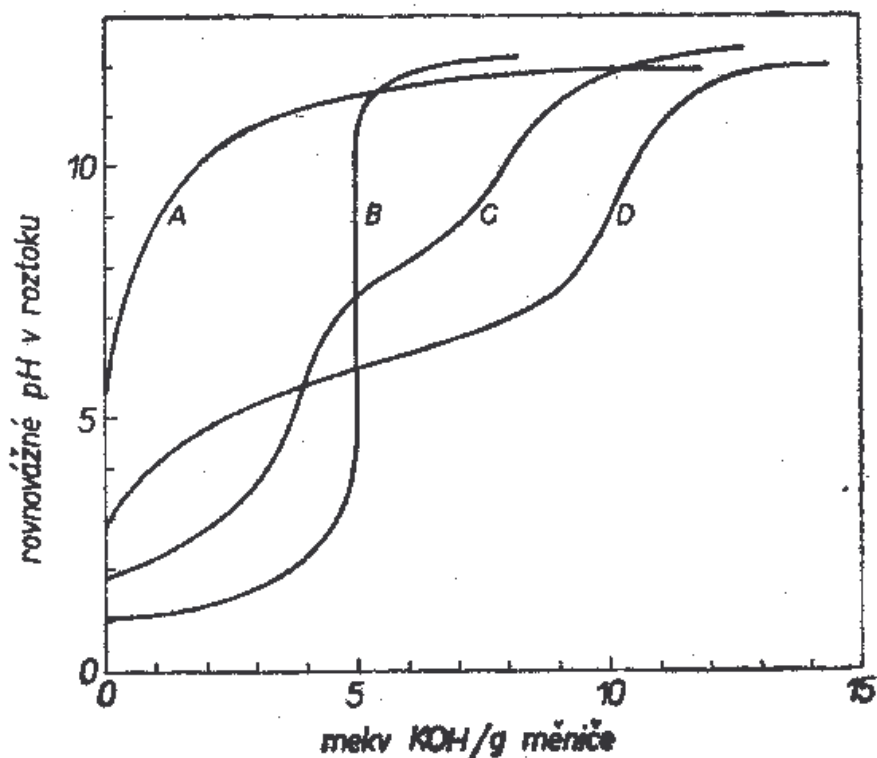
Připomeňme, že do vztahu (2) musíme správně dosazovat aktivity, což ovšem v případě ionexu je značně problematické - takže (pokud se konstanta určuje) dosazují se molární koncentrace (pro koncentrace v roztoku můžeme za použití vhodného vztahu aktivity počítat) - musíme si být vědomi toho, že takováto "konstanta" není termodynamickou rovnovážnou konstantou a je obecně závislá na složení systému (označuje se také jako "koncentrační").

- Např., výměnu  $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$  na měniči aniontů (v tzv.  $\text{OH}^-$  - formě) zapisujeme takto:



zde R je symbolem pro funkční skupinu  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , nebo  $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ , atd. Je patrné, že zleva doprava probíhá sorpce  $\text{Cl}^-$  a v opačném směru sorpce  $\text{OH}^-$ , resp. regenerace anexu (zpětný převod do  $\text{OH}^-$  - formy). Podobně jako v předcházejícím případě, směr reakce (3) závisí především na složení kapalně fáze. A opět můžeme výměnu charakterizovat rovnovážnou konstantou.

c-2) Výměnná kapacita a titrační křivky ionexů



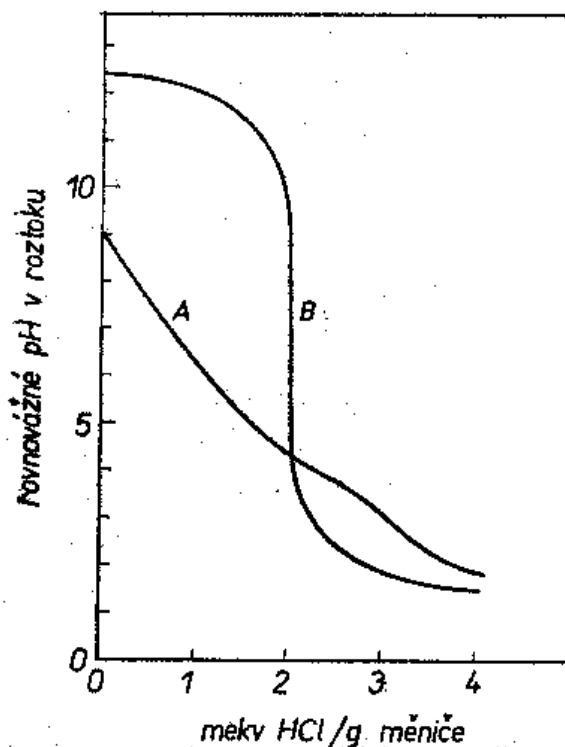
Obr. 15

Titrační křivky měničů kationů

- A – slabě kyselý katex s fenolickými (-OH) funkčními skupinami, B – silně kyselý katex se sulfo-skupinami,  
C – středně kyselý katex se skupinami  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ , D – slabě kyselý katex s  $-\text{COOH}$  funkčními skupinami

- Závislost výměnné kapacity ionexu na pH demonstrují tzv. titrační křivky, které určují v podstatě závislost stupně disociace funkční skupiny na pH. V tomto smyslu je zásadní rozdíl mezi skupinami silně, středně a slabě kyselými, a mezi skupinami silně a slabě bazickými. V zásadě, až na některé výjimky, platí:
  - silně kyselé a silně bazické funkční skupiny jsou disociovatelné, a proto použitelné pro výměnu, prakticky v celé oblasti pH,
  - slabě kyselé funkční skupiny jsou disociovatelné v alkalické oblasti pH, a proto použitelné pro výměnu při  $\text{pH} > 7$ ,
  - středně kyselé funkční skupiny jsou částečně schopné výměny i ve slabě kyselé oblasti pH,
  - slabě bazické funkční skupiny jsou disociovatelné v kyselé oblasti, resp. pro výměnu použitelné při  $\text{pH} < 7$ ,
  - výjimkou jsou systémy, ve kterých probíhá sorpce tvorbou chelátů, např., na karboxylový katex lze sorbovat  $\text{UO}_2^{2+}$  při  $\text{pH} > 3,5$ .
- Titrační křivky katexů jsou na Obr. 15 a titrační křivky anexů na Obr. 16:



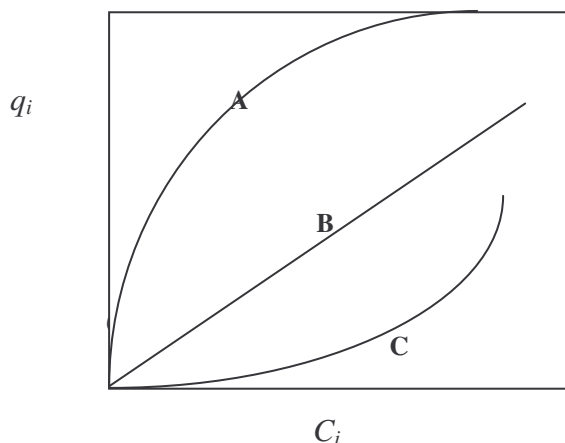


Obr. 16  
 Titrační křivky měničů anionů  
 A – slabě bazický anex, B – silně bazický anex

- Jednou z nejdůležitějších charakteristik ionexu je tzv. celková výměnná kapacita reflektující - za daných podmínek - celkový počet (dostupných) funkčních skupin v daném objemu, či v dané hmotnosti, ionexu (v tomto smyslu se rozlišuje "celková objemová" a "celková hmotnostní" kapacita). K jejímu stanovení se používají standardizované pracovní postupy.
- V případě aplikace ionexů v kolonovém uspořádání se pak rozlišují: celková a užitná (užitková) kapacita - blíže jsou vysvětleny sub e). Tato (dynamická) celková kapacita není nutně identická s celkovou kapacitou určenou za standardních podmínek.

c-3) Rovnovážné izotermy sorpce (desorpce, resp. regenerace)

- Na Obr. 17 jsou znázorněny tři typy rovnovážných izoterem, jak je patrné, jedná se o závislost koncentrace  $i$ -té složky v ionexu ( $q_i$ ) na její koncentraci v roztoku ( $C_i$ ). Z tvaru izoterem lze usuzovat na stupeň selektivity sorpce (čím je izoterma vypuklejší, tím je selektivita pro  $i$ -tou složku vyšší), resp. i desorpce (čím je izoterma vydatější, tím je selektivita nižší, tj., tím je  $i$ -tá složka snáze desorbovatelná - ionex je snáze regenerovatelný).
- Ke kvantifikaci (k popisu) nelineárních izoterem (A a C) se používají různé modelové vztahy, ze kterých relativně nepoužívanější jsou rovnice Langmuirovy, příp. Freundlichovy izotermy. Za určitých podmínek je možné k hodnocení aplikovat i vztah pro rovnovážnou konstantu (2), existují však i modely složitější a přesnější.
- Izoterma typu A konverguje k hodnotě, která v případě vysoké selektivity sorpce (vysoké hodnoty rovnovážné konstanty), příp. při vysoké koncentraci  $C_i$ , se blíží k hodnotě celkové výměnné kapacity odpovídající počtu funkčních skupin.



Obr. 17

Základní typy rovnovážných izoterm charakterizující:

A – sorpční systémy (vypuklá izot.), B – systémy s nízkou koncentrací i-té složky, nebo s malou selektivitou výměny (lineární izot.), C – eluční (desorpční, regenerační) systémy (vyduté izot.)

( $q_i$  – koncentrace i-té složky v ionexu,  $C_i$  – koncentrace i-té složky v roztoku)

- K popisu lineární izotermy (B), nebo přibližně lineárních počátečních částí izoterm typu A i C (tj., úseků v blízkosti nuly, oblast velmi nízkých koncentrací), se používá tzv. Kd - model:

$$Kd = q_i / C_i \quad (4)$$

tzn., že se používá rovnice přímky jdoucí počátkem, jejíž směrnici je Kd (parametr označovaný též jako rozdělovací, nebo distribuční koeficient).

- Veličina Kd je poměrně často používána k popisu sorpce i-té složky na ionexy různých typů. Zde by mělo být současně udáno, zda se porovnávané systémy nacházely v lineární části rovnovážných izoterm, jinak je vzájemná srovnatelnost zatížena větší, či menší chybou.

#### c-4) Botnavost, porezita a odolnost ionexů

- Při styku ionexu s kapalnou fází dochází k absorpci rozpouštědla (zpravidla vody), tj. k tzv. botnání ionexových částic a k zvětšování jejich objemu a ke vzniku prostorové porezity. Proti tomuto "rozpínání" skeletu působí jeho trojrozměrná struktura, resp. stupeň zesíťování skeletu (viz např., aplikaci divinylbenzenu). Absorbované rozpouštědlo vyplňuje zčásti vzniklé, nebo již ve skeletu přítomné póry, zčásti vytváří hydratační obaly funkčních skupin. Hydratační proces, a tím i botnavost, je silně ovlivněn disociací funkčních skupin, takže je výrazný rozdíl mezi silně kyselými a slabě kyselými skupinami - slabě kyselá katexy výrazně botnají v alkalické oblasti a opačně, slabě bazické anexy v kyselé oblasti, ovšem též v závislosti na stupni zesíťování skeletu. Botnavost je dále funkcí formy ionexu a složení kapalně fáze obecně.
- Porezita skeletu (ionexu) projevující se až po nabotnání, se nazývá skrytou (latentní) porezitou a existuje u ionexů tzv. gelového typu. U novějších typů skeletů, makroporézních - s "houbovitou" strukturou, existuje tzv. porezita zjevná; tyto skelety vykazují jen malé změny v botnavosti (např. při změnách koncentrace, pH, apod.), na rozdíl od skeletů gelového typu.
- Porezita ionexových částic přímo ovlivňuje jednak kinetiku výměny (kdy řídicím dějem jsou difúzní děje), jednak rizikovou sorpci koloidních částic, event. velkých organických molekul přítomných zvláště v povrchových vodách (humínové látky). Toto riziko

spočívá v tom, že může docházet k "ucpání" pórů a ke zpomalení kinetiky výměny, event. ke snížení sorpční kapacity v důsledku zamezení přístupu k funkčním skupinám. Jestliže se mají upravovat povrchové vody, potom je zapotřebí vodu předupravovat (např. čiřením), nebo před ionexovou stanicí zařadit kolonu se speciálním typem sorbentu (používají se např. makropórezní slabě bazické anexy).

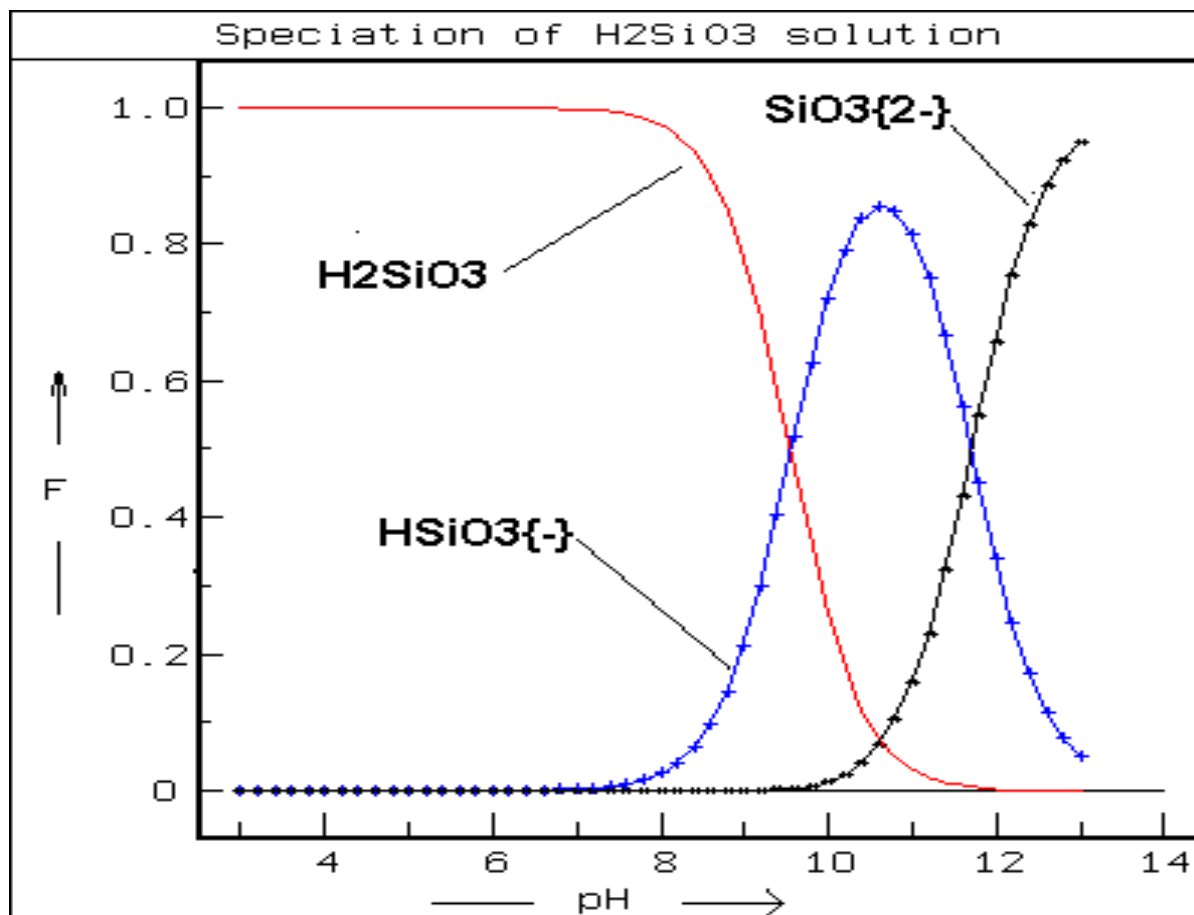
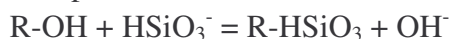
- Pokud se týká odolnosti ionexů, rozlišujeme v podstatě odolnost: mechanickou, chemickou, tepelnou, radiační a vůči tzv. osmotickým šokům.
  - Mechanická odolnost, přicházející v úvahu při hydraulické dopravě ionexů, při jejich aplikaci k sorpci ze rmutů, apod., bezprostředně souvisí s kvalitou ionexových částic, tzn. s jejich stupněm popraskání, s počtem trhlinek apod. Pro vyhodnocení kvality zrna existují metody využívající mikroskopické hodnocení, třepání ve rmutu za standardních podmínek, apod. Pro úpravu napájecích vod mají komerčně dodávané ionexy zpravidla kvalitu plně vyhovující.
  - Chemická odolnost je zvláště u ionexů na bázi organických skeletů dobrá a pro většinu aplikací vyhovující. Pouze je třeba věnovat pozornost zpracování kapalných fází obsahujících vyšší koncentrace silně oxidačních, event. redukčních činidel. Jsou známy případy vzniku prudké oxidační reakce za přítomnosti koncentrované kyseliny dusičné. Může docházet též k degradaci funkčních skupin.
  - Tepelná odolnost je limitována stabilitou funkčních skupin - v podstatě platí, že katexy jsou odolnější než anexy: udává se, že katexy organického typu lze používat do teploty cca 70°C a anexy do teploty cca 50°C (zvláště to platí pro alkalické prostředí). Anorganické ionexy jsou obecně výrazně tepelně odolnější, což se např. využívá v některých jaderných elektrárnách při kontinuální dekontaminaci vod primárního okruhu (viz str. 35-36) - v tomto případě není potom zapotřebí tyto vody před vstupem do kolony se sorbentem na bázi  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ochlazovat.
  - Anorganické ionexy jsou též radiačně významně odolnější, než ionexy organické. V případě čištění vod primárního okruhu v jaderné elektrárně však radiační odolnost organických ionexů je plně vyhovující.
  - Specifickým typem odolnosti je odolnost vůči tzv. osmotickým šokům. Ta přichází v úvahu tehdy, když v průběhu pracovního cyklu ionexové kolony se ionex kontaktuje s médií různého pH (kyselé - alkalické), různé koncentrace apod. To znamená tehdy, když dochází k velkým změnám v botnavosti a částice ionexu mění cyklicky svůj objem - struktura skeletu je namáhána osmoticky. Příslušné testy se provádí v průběhu výzkumu přípravy jednotlivých typů ionexů a výrobce by měl na tento typ odolnosti odběratele upozornit.

## **d) Aplikace ionexů v technologii úpravy napájecích vod**

### **d-1) Demineralizace**

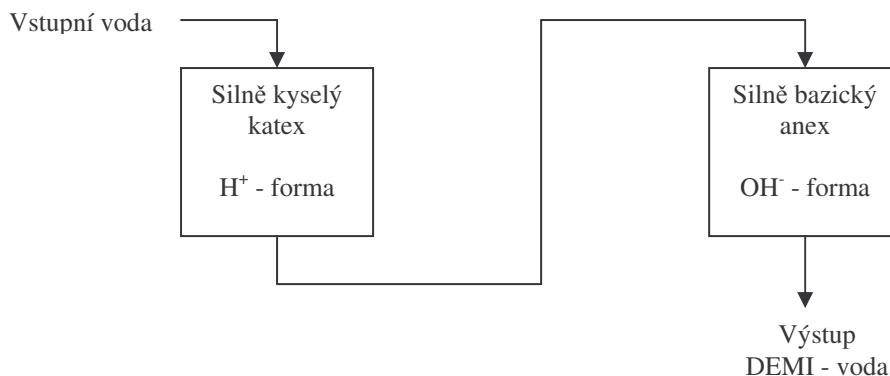
- vyznačuje se tím, že ze vstupní, zpravidla předupravené, vody jsou odstraněny všechny minerální látky přítomné jak v iontových formách, tak i více či méně nedisociované slabé kyseliny (především kyselina křemičitá, event. uhličitá). Proces probíhá na tzv. demineralizační stanici a produktem je demineralizovaná voda, označovaná jako DEMI-voda. Demineralizační stanice v podstatě sestává z kolon s pevnou vrstvou ionexu, kterými čištěná voda zpravidla protéká vždy shora dolů.
- Počet kolon, resp. počet použitých typů ionexů, může být různý, nicméně základem jsou dvě kolony, z nichž první (ve směru toku vody) obsahuje silně kyselý katex v  $\text{H}^+$ -formě a druhá silně bazický anex v  $\text{OH}^-$ -formě – viz str. 21.

- Kyselina křemičitá, která ve vstupní vodě a ve výstupu ze silně kyselého katexu existuje v koloidní formě jako  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , event.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , se efektivně sorbuje pouze na silně bazickém anexu v  $\text{OH}^-$  formě, hlavně jako  $\text{HSiO}_3^-$  (viz speciální diagram), neboť v bezprostřední blízkosti funkční skupiny silně bazického anexu v  $\text{OH}^-$  formě, v důsledku její disociace, je zvýšená hodnota pH (podobně to platí také o kyselině uhličitě), takže platí:



$$K_1 = 1,6 \times 10^{-10} \quad K_2 = 7 \times 10^{-13}$$

(Technická příručka pro pracovníky oboru úpravy vody, ČKD Dukla 1981, str. 247 – 248, bez udání hodnoty iontové síly).



- Za významné lze považovat to, že výstup z první kolony, pokud není náplň katexu vysycena, má kyselé pH, což přispívá ke kontrole práce této kolony; pH DEMI-vody musí být okolo hodnoty 7 (dalším významným parametrem kvality DEMI-vody je vodivost, koncentrace  $\text{SiO}_2$  aj.). Protože objemová výměnná kapacita silně bazického anexu je až o polovinu nižší, než výměnná kapacita silně kyselého katexu, úměrně k tomu – pokud má být vysycení obou typů ionexů srovnatelné - musí být i větší objem anexu v koloně (příp. musí být kolona s anexem větší). K regeneraci katexu se používá, např., roztok 5-10 %  $\text{HCl}$  (mohou být použity i roztoky  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , příp.  $\text{HNO}_3$ ), k regeneraci anexu roztok cca 4%  $\text{NaOH}$  s výhodou ohřátého na teplotu cca  $50^\circ\text{C}$ .
- Jsou-li ve vstupní vodě obsaženy karbonáty, potom na výstupu z katexové kolony jsou ve formě kyseliny uhličitě, resp. jako rozpuštěný  $\text{CO}_2$  ( $\text{HCO}_3^-$ ), a aby  $\text{HCO}_3^-$  nesnižoval výměnnou kapacitu pro ostatní anionty, zařazuje se za katexovou kolonu tzv. odvětrávání (voda je probublávána vzduchem v zařízení věžovitého typu).
- Ekonomizace procesu výroby DEMI-vody vedla k zařazení kolony se slabě, příp. středně bazickým anexem ve formě volné báze (formálně v  $\text{OH}^-$  - formě) mezi kolonu se silně kyselým katexem a kolonu se silně bazickým anexem. Slabě (středně) bazický anex vyměňuje anionty silných kyselin ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a „šetří se“ tak výměnná kapacita silně bazického anexu pro anionty slabých kyselin; pH na výstupu z kolony se slabě (středně) bazickým anexem má být neutrální. Kromě toho se snižují i náklady na regeneraci anexů jako celek, neboť slabě (středně) bazické anexy jsou podstatně snáze regenerovatelné louhem než silně bazické anexy (mají vyšší afinitu pro  $\text{OH}^-$  - ionty a lze z větší části použít odpadní loup z regenerace silně bazického anexu). Je-li zapotřebí odstraňovat  $\text{CO}_2$ , potom se odvětrávání provádí až po koloně se slabě (středně) bazickým anexem.
- Další ekonomizace se dosahuje zařazením kolony se slabě kyselým katexem v  $\text{H}^+$  - formě za kolonu se silně bazickým anexem, což umožňuje významně zkrátit dobu promývání tohoto anexu po regeneraci a zvýšit produkci DEMI-vody (k promytí silně bazického anexu je třeba používat DEMI-vodu); postupuje se takovým způsobem, že kolona se slabě kyselým katexem se začne používat, když pH na výstupu z kolony se silně bazickým anexem dosáhne hodnoty cca 10-9, což je alkalita, kterou slabě kyselý katex spolehlivě sníží na cca 7 (v důsledku toho, že objemová kapacita slabě kyselého katexu je několikanásobně vyšší, než ostatních druhů ionexů, jsou kolony s tímto katexem menší a je zapotřebí méně často regenerovat tento katex, tj. převádět zpět do  $\text{H}^+$  - formy (analogicky, lze použít odpadní kyselinu z regenerace silně kyselého katexu)).

#### d-2) Deionizace

- V případě, že postačí odstraňovat z vody všechny kationty a dále anionty silných kyselin ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), jako prvního stupně se používá silně kyselého katexu v  $\text{H}^+$  - formě a jako druhého stupně pak kolony se slabě (středně) bazickým anexem ve formě volné

báze; pokud je zapotřebí odstraňovat CO<sub>2</sub>, pak se ještě zařazuje na výstupu z anexové kolony odvětrávání.

- K regeneraci katexu se opět zpravidla používá roztok HCl, k regeneraci anexu roztok NaOH, případně Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaHCO<sub>3</sub>. Deionisovaná voda pak obsahuje nezměněné množství SiO<sub>2</sub>.

#### *d-3) Změkčování*

- Z vody se odstraňují pouze ionty Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>, které podmiňují tvrdost vody, a to výměnou za ionty Na<sup>+</sup>. Používá se zpravidla silně kyselý katex v Na<sup>+</sup> - formě, regenerovaný roztokem 10% NaCl.
- V určitých případech (např. při změkčování vody s vysokou tvrdostí, tj. nad 10 mval/l) se s výhodou změkčování provádí na sérii kolon, z nichž v první je silně kyselý katex a ve druhé slabě kyselý katex (oba v Na<sup>+</sup> - formě).

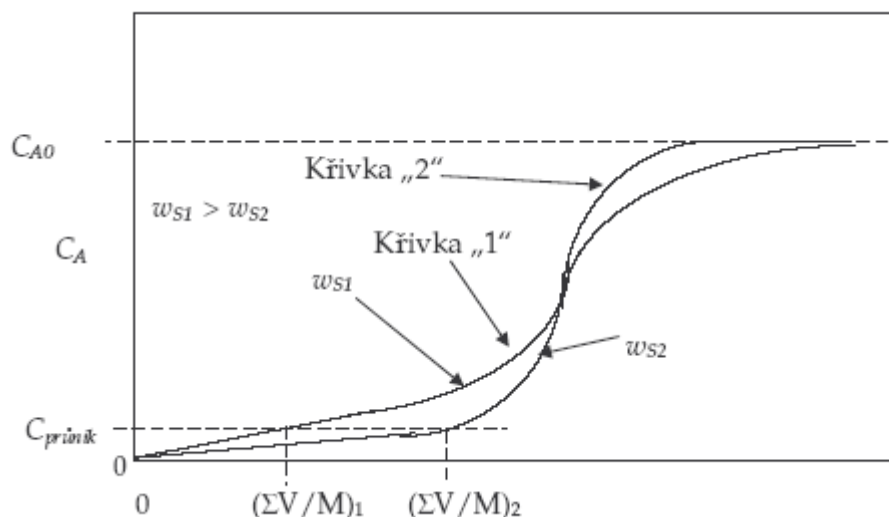
#### *d-4) Specifika úpravy vod v jaderné elektrárně (JE)*

- Základním specifikem je ta skutečnost, že vody upravované v rámci JE jsou zčásti radioaktivní, s čímž souvisí i poměrně vysoká radioaktivita ionexů před jejich regenerací a – nepřímo úměrně ke spotřebě regeneračního činidla - radioaktivita regenerátů.
- Jsou sice aplikovány postupy na principu demineralizace, ale také postupy, konkrétně při kontinuálním způsobu úpravy vod primárního okruhu (PO), cílené na odstranění pouze mikroložek (radioaktivních kontaminantů) kdy ionex je v podstatě ve formě makrosložky, např., katex v NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + K<sup>+</sup> - formě, anex v HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, event. i H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> - formě.
- S ionexy odpadajícími v rámci primárního chladicího okruhu (PO) (z lapačů ionexů v ionexových systémech a s ionexy s ukončenou dobou životnosti) i s výše zmíněnými regeneráty a s odpovídajícími promývacími vodami je třeba zacházet jako s radioaktivními odpady.
- Výměna náplní ionexových filtrů je relativně častější, než tomu je v případě úpravy napájecích vod pro klasickou elektrárnu.
- Ionexové náplně se záměrně používají i jako filtr pro suspendované látky – konkrétně pro záchyt neutronově aktivovaných korozních produktů vznikajících v rámci PO.
- Zařízení (kolony, nádrže, apod.) i odpovídající technologické reglementy (předpisy) používané při čištění vod PO, včetně vod z bazénů s vyhořelými palivovými články, musí splňovat předpisy platné pro práci s radioaktivními látkami; např., nádrže na radioaktivní regeneráty a odpadní ionexy musí být hermeticky uzavřené a odvětrávané do systému čištění plynných radioaktivních odpadů, atd.

#### **e) Dynamika sorpce – průnikové křivky**

- Při sorpci na koloně s pevnou vrstvou ionexu se zpravidla postupuje takovým způsobem, že čištěný roztok (voda) protéká kolonou shora dolů, přičemž dochází k záchytu (výměně) sledované komponenty. Sledujeme-li koncentraci této složky na výstupu z kolony a vyneseme-li do grafu závislost této koncentrace na proteklém objemu (při dané průtokové rychlosti, resp. měrném zatížení vrstvy), dostaneme tzv. průnikovou křivku, jejíž tvar je funkcí podmínek, za kterých byla získána. Příklad tvaru průnikových křivek pro dvě hodnoty průtokových rychlostí je demonstrován na Obr. 18:



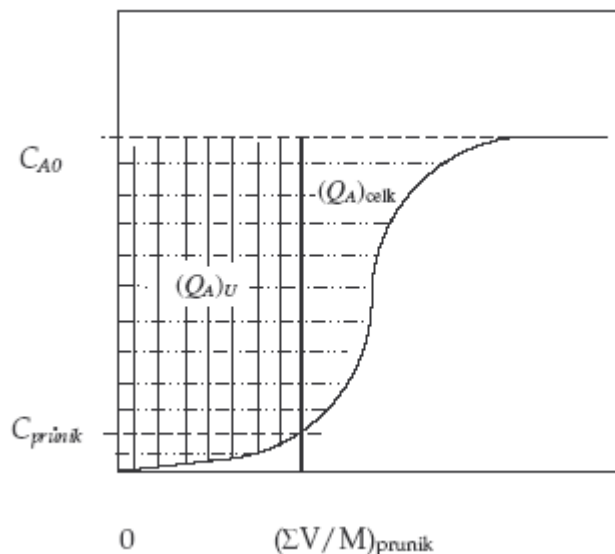


Obr. 18

Průnikové křivky sorpce na pevné vrstvě sorbentu v závislosti na lineární průtokové rychlosti sorpčního roztoku  $w_s$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

( $C_{A0}$  ... vstupní koncentrace,  $C_{průnik}$  ... průniková koncentrace,  $\Sigma V/M$  – celkový objem proteklého roztoku vztažený na objem ionexu )

- Je jistě dobře patrné, jak průtoková rychlost ovlivňuje hodnotu tzv. průnikové koncentrace,  $C_{průnik}$ , což je hodnota odpovídající požadovanému stupni čištění (sorpce dané složky), a sice v tom smyslu, že čím vyšší průtoková rychlost, tím dříve je dosaženo hodnoty  $C_{průnik}$ . Porovnej Křivky „1“ a „2“. Neplatí přímá úměra ! Míra vlivu průtokové rychlosti souvisí s kinetikou sorpce a s tzv. charakterem toku (resp. s odklonem od tzv. pístového toku, který je charakterizován hodnotou disperzního koeficientu).
- Kinetika výměny, jak již bylo zmíněno výše, je funkcí typu ionexu (stupně zesílení, typu funkční skupiny, velikosti částic ionexu) a ovšem i složení roztoku a teploty.
- Na koloně s ionexem s pomalejší kinetikou, ve srovnání s ionexem s rychlejší kinetikou, se obecně vzato dříve dosahuje průnikové koncentrace.
- Obě průnikové křivky, za určitých podmínek, mají společný inflexní bod.
- Plocha nad celou průnikovou křivkou je úměrná celkové výměnné (sorpční) kapacitě,  $(Q_A)_{celk}$ , dosahované za daných podmínek (složení roztoku, typu ionexu, teplota), zatímco plocha nad průnikovou křivkou, která je vymezená průnikovou koncentrací, je úměrná tzv. užité (užitkové) kapacitě,  $(Q_A)_U$ , opět pro dané podmínky. Graficky je to znázorněno na Obr. 19:
- Pro přesnost doplníme, že jak v laboratorním, zvláště pak v provozním měřítku průniková křivka zpravidla nezačíná v bodě (0,0), ale event. i nad hodnotou  $C_{průnik}$ , aby po průtoku cca 0,5 – 1,0 ( $\Sigma V/M$ ) postupně klesla na úroveň blízkou nule (hodnota je dána účinností regenerace, resp. hodnotou tzv. zbytkové kapacity po regeneraci pro sledovanou složku – viz závislost rovnovážné izotermy **A** na Obr. 17).



Obr. 19

Schematické znázornění stanovení užitečné,  $(Q_A)_U$ , a celkové (= celá plocha nad průnikovou křivkou),  $(Q_A)_{\text{celk}}$ , sorpční kapacity pro kolonový experiment

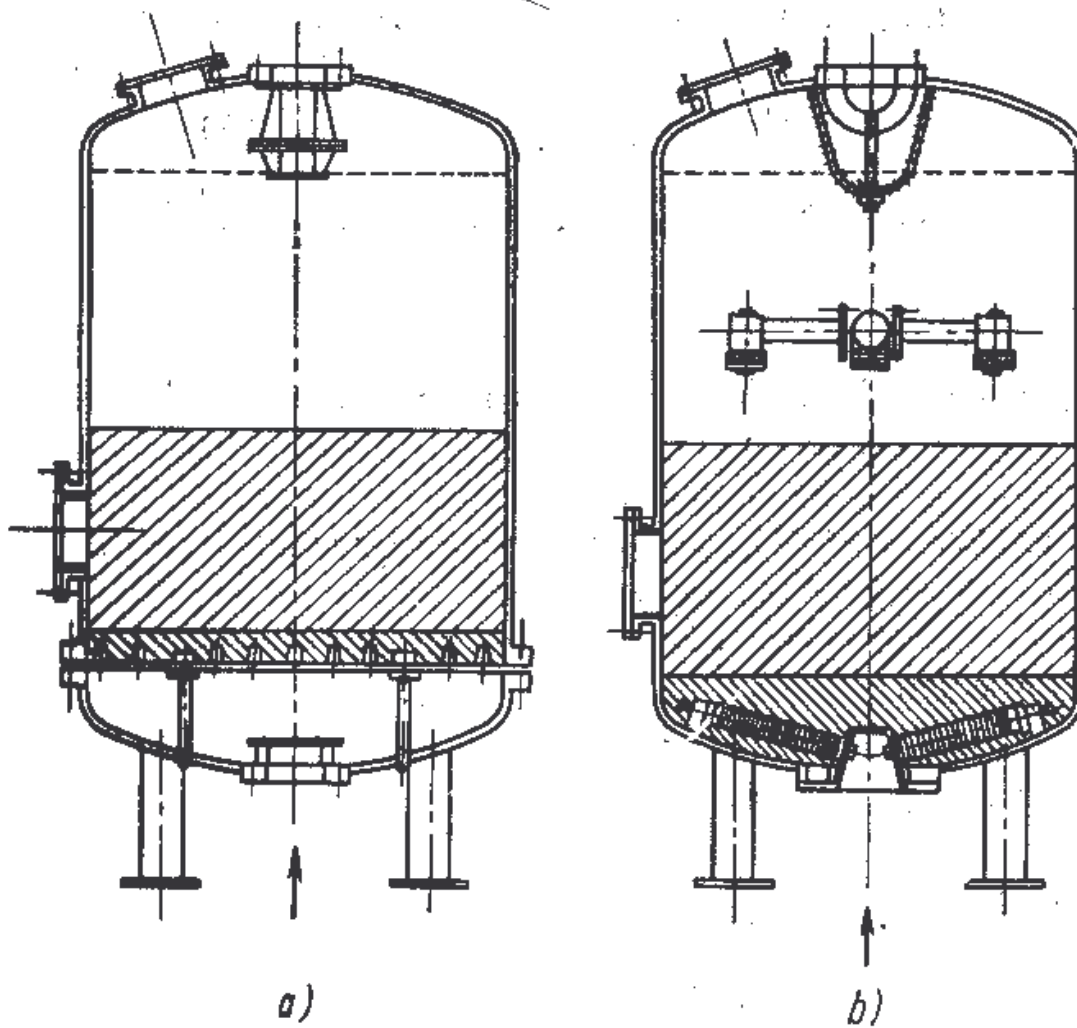
## f) Ionexová zařízení pro úpravu vod a základní pracovní cykly

### f-1) Ionexová zařízení

- Obecně můžeme ionexová zařízení rozdělit na diskontinuálně, polokontinuálně a kontinuálně pracující. V technologii úpravy napájecích vod, sloužících pro výrobu energetické páry, se nejčastěji používají diskontinuálně pracující zařízení, tzv. kolony s pevnou vrstvou ionexu; spíše vyjíměčně - pokud je to technologicky výhodné - se přistupuje k tzv. externí regeneraci (viz kap. 2.3.), kdy tato probíhá ve zvláštní koloně, opět s pevnou vrstvou ionexu. Pracovní cyklus kolony s pevnou vrstvou ionexu je popsán sub f-2). Schematické znázornění klasické ionexové kolony je na Obr. 20:

- Stejný typ kolon se používá v případě čištění vod na směsném loži ionexů, v tzv. zařízení typu MIXED-BED; je konstruováno tak, aby v průběhu pracovní fáze (viz níže) filtru byla směs ionexů pokud možno dokonale promíchána a před regenerací, aby ionexy mohly být rozděleny do dvou vrstev a regenerovány každý zvlášť. Klasickým případem, používaným k demineralizaci, je směs silně bazického anexu v  $\text{OH}^-$  formě a silně kyselého katexu v  $\text{H}^+$  formě. Separace obou je umožněna jejich rozdílnou hustotou: anex je měrně lehčí a katex je měrně těžší. Takže, uvede-li se směsná vrstva po jejím vyčerpání do vznosu, v horní části se nakoncentruje anex a v dolní části katex; aby rozdělení bylo co "nejostřejší", musí mít oba ionexy stejnou zrnitost, s úzkou distribucí velikosti částic - proto jsou náplně pro zařízení typu MIXED-BED dražší, než pro klasické kolony s jedním typem ionexu. Na druhé straně, v tomto zařízení se dosahuje výrazně lepší kvality DEMI-vody, než při použití zařízení sestávající z více kolon. Při přípravě velmi čisté DEMI-vody se MIXED-BED zařazuje jako koncový stupeň klasické DEMI-stanice. Pracovní cyklus kolony typu MIXED-BED je stručně opsán sub f-3) a schéma provozní a regenerační fáze pracovního cyklu je na Obr. 21:





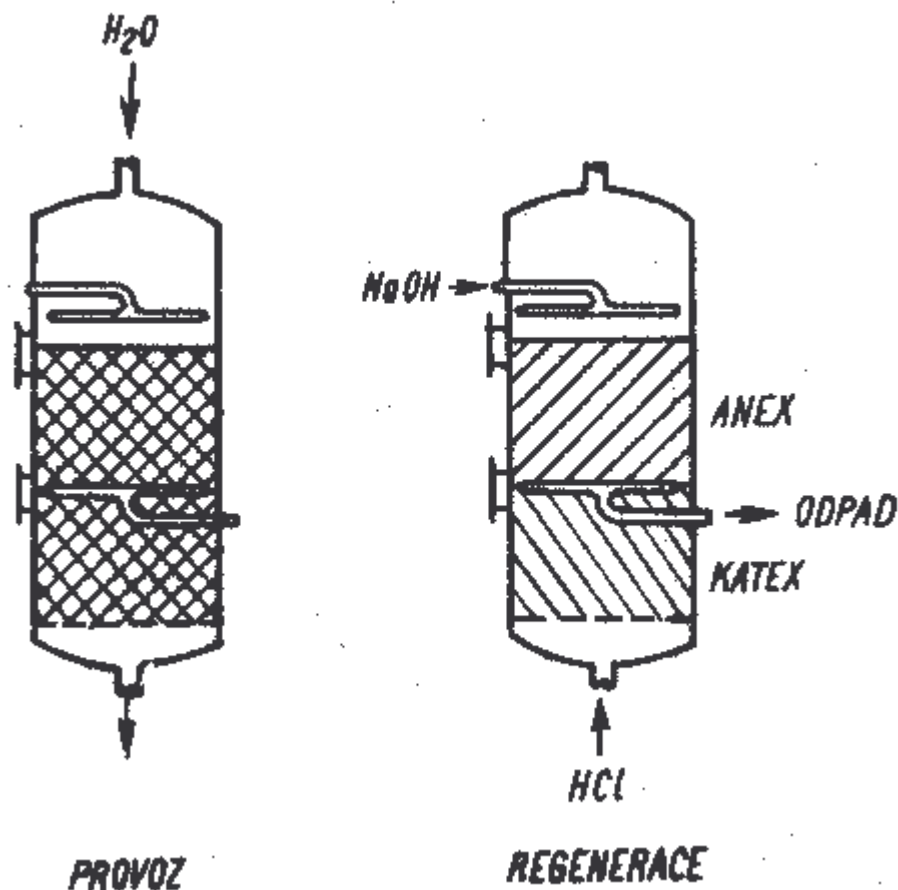
Obr. 20

Schemata dvou typů kolon (filtrů) s pevným ložem ionexu (kolony se jím plní asi z 50 %): a) s tryskovým dnem, b) s dolním scezovacím roštem (čištěná voda, regenerační roztok a vymývací voda jsou přiváděny do rozdělovače nad vrstvou ionexu a protékají vrstvou shora dolů; prací voda je dávkována do spodní části kolony a je odváděna horním víkem kolony; v horním víku je rovněž odvzdušňovací ventil a plnicí otvor)

#### f-2) Pracovní cyklus kolon s pevným ložem ionexu

Pracovní fáze ionexového filtru (ionexové kolony) při úpravě vod na kolonách s pevnou vrstvou ionexu jsou v podstatě 4: praní (zpětné promytí), regenerace, vymývání (praní) a pracovní období (sorpce).

- **Praní (zpětné promytí):** před každou regenerací se ionexové lože pere (promývá) tokem promývací vody zdola nahoru takovou průtokovou rychlostí, aby došlo k 50 – 100 % expanzi lože (z tohoto důvodu se provozní kolony plní ionexem cca z 50 %). Účelem praní je odstranit mechanické nečistoty, kanálky, bublinky vzduchu, příp. CO<sub>2</sub>, a ionex před regenerací nakypřit. Při zvýšeném obsahu pevných nečistot pak praní kombinujeme s promícháváním stlačeným vzduchem. Katexy pereme předupravenou (čiřením) vodou, anexy buď výstupem z katexové kolony, nebo demineralizovanou, event. deionizovanou vodou. Je třeba dávat pozor, aby nedocházelo k vyplavování ionexové náplně.



Obr. 21

Schema pracovního období (provozu) a regenerace kolony typu MIXED-BED - směsné lože silně bazického anexu a silně kyselého katexu

- **Regenerace:** je nejdůležitější operací ovlivňující kvalitu výstupu z dané kolony a užitnou kapacitu. Proto je třeba postupovat přesně podle zadaného technologického reglementu, je třeba dodržovat parametry regenerace, tj., dávku regeneračního činidla, koncentraci a průtok roztoku, dobu kontaktu a v případě regenerace silně bazických anexů i teplotu. Regenerační roztoky se pro katexy připravují buď ze surové, nebo předupravené vody, pro anexy z deionizované, příp. z demineralizované vody. Jsou používány různé regenerační techniky: tok regeneračního roztoku shora dolů (souprůdá regenerace), tok zdola nahoru (protiproudá regenerace), regenerace horní části vrstvy tokem shora a dolní části tokem zdola (dvouprůdá regenerace) - tokem zdola nahoru se dokonaleji regeneruje spodní část vrstvy ionexu, což přispívá ke zlepšení kvality produkované vody, resp. k dosahování nízké hodnoty průnikové koncentrace.
- **Vymývání (praní):** účelem je odstranit z ionexové vrstvy regenerační roztok a zbylé výměnou vytěsněné ionty. Provádí se ve dvou fázích – pomalé a rychlé vymývání. Prvá fáze se vyznačuje tím, že průtok promývací vody, o celkovém objemu rovném objemu ionexové vrstvy, se udržuje na hodnotě toku regeneračního činidla. Průtoková rychlost při druhé fázi je rychlejší, a sice na úrovni průtokové rychlosti pracovního období. K vymývání regeneračního činidla se používá buď surová, nebo čířená voda (pro katexy), nebo deionizovaná, event. demineralizovaná voda pro anexy.
- **Pracovní období (sorpce):** po skončené operaci (skončených operacích) vymývání dochází k „najetí“ dané stanice a ke sledování kvality vyráběné vody. Zpravidla se

požadované kvality dosahuje po průtoku cca 1/2 objemu vrstvy ionexu, v tomto „bodě“ nastává začátek pracovního období, které končí po překročení kvality vody nad přípustnou mez (překročení průnikové koncentrace sledovaných složek, hodnoty vodivosti, atd.). Odstaví-li se ionexový filtr v průběhu pracovního období, je nutno počítat s tím, že po znovunajetí se na určitou dobu kvalita vody zhorší.

- **Průtoková rychlost** se zpravidla vyjadřuje pomocí veličiny označované jako „**měrné zatížení**“ ionexové vrstvy (ve starší literatuře: „specifické zatížení“), jehož rozměr je [ $\text{m}^3$  vody na  $\text{m}^3$  ionexu za hodinu]. Hodnoty především závisí na typu ionexu a na typu operace: při regeneraci se zpravidla pohybují v rozmezí 1-5, v průběhu pracovního období na DEMI-stanici okolo hodnot 15-30; obecně pro kolony s anexem je nutno aplikovat nižší hodnoty než pro kolony s katexem (samotné kolony s katexem mohou pracovat při zatíženích 50 i více).

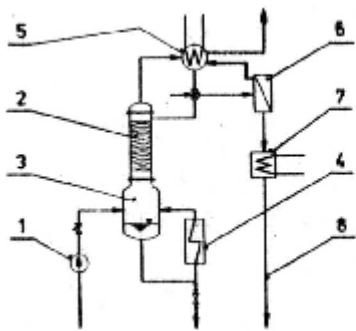
### f-3) Pracovní cyklus kolon se směsným ložem ionexu (MIXED-BED)

Podobně jako v předcházejícím případě, i zde pracovní cyklus - s určitými odlišnostmi - v podstatě sestává ze 4 operací:

- **Praní (zpětné promytí, rozdělení směsi ionexů):** cílem je jednak odstranění suspendovaných částic a "poruch" uložení ionexů, jednak rozdělení směsi ionexů ve smyslu schematu na Obr. 21.
- **Regenerace + vymývání:** způsob vedení regenerace musí být takový, aby se separátně regeneroval katex a separátně anex. V principu lze použít dva způsoby: (i) tokem shora dolů se nejdříve do horního rozdělovače přivádí roztok NaOH (anex se převede do  $\text{OH}^-$  - a katex do  $\text{Na}^+$  - cyklu) a po promytí DEMI-vodou se do rozdělovače umístěného mezi vrstvami přivádí regenerační roztok kyseliny - tokem shora se katex převede do  $\text{H}^+$  - formy, nakonec se katex promyje DEMI-vodou; (ii) technologicky výhodnější je postup kdy nejdříve se regeneruje katex tokem zdola za současného přivádění DEMI-vody na vrstvu anexu, zamezující vstup kyseliny do anexové vrstvy; tato "přítlačná" voda i regenerát se odvádějí scezovacím roštem umístěným mezi vrstvami ionexů; pak následuje promytí katexu DEMI-vodou zdola; regenerace a promytí anexu se provádí analogicky. (Je používána též externí regenerace.)
- **Promíchání obou ionexů:** podobně jako při praní, vrstvy se expandují tokem zdola a tlakovým vzduchem se dokonale promíchají.
- **Pracovní období:** čištěná voda (turbínový kondenzát) protéká kolonou shora dolů - měrné zatížení může být poměrně vysoké - je limitováno v podstatě tlakovými ztrátami směsné vrstvy.

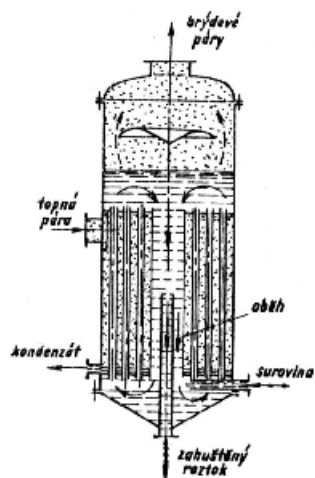
## C) Odpařování

- používá se k zahušťování kapalných odpadů, resp. k separaci rozpouštědla (zde vody) od netěkavých nečistot,
- proces se vyznačuje – pokud se netvoří pěny – vysokou dekontaminační účinností (dekontaminační faktor může dosahovat hodnot  $10^6$ ),
- v provozním měřítku se jedná o kontinuální proces, ze kterého vystupuje jednak zahuštěný podíl, jednak kondenzát tzv. brýdových par – celkové schéma zařízení je na Obr. 22,
- konstrukce vlastní odparky (viz Obr. 22, pozice 4) může být různá, jak je to naznačeno na schématech na Obr. 23 a 24.

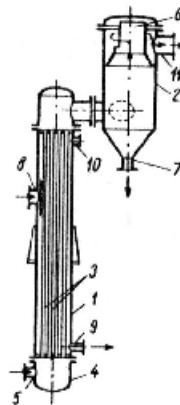


Obr. 22

Odpařovací zařízení pro čištění odpadních aktivních vod z jaderných elektráren  
 1 — napájecí čerpadlo; 2 — odlučovák vodních kapek (čištění brýdové páry); 3 — brýdový expandér; 4 — odpařovák; 5 — kondenzátor brýd; 6 — odplyňovač; 7 — dodatkový chladič; 8 — destilát



Nepřetržitě pracující filmová odparka se svislým vestavěným svazkem trubek a vnitřní oběhovou trubicí



Obr. 23

Nepřetržitě pracující filmová odparka  
 1 — topná soustava, 2 — parní prostor, 3 — varné trubky, 4 — vstupní komora pro roztok, 5 — vstup čerstvého roztoku, 6 — lapač kapek, 7 — výstup koncentrovaného roztoku, 8 — přívod topné páry, 9 — odvod kondenzátu, 10 — odvod nekondenzujících plynů, 11 — odvod brýdových par

## D) Solidifikace radioaktivních odpadů

- používá se k fixaci kontaminantů do skeletu „nosiče“ anorganické, nebo organické povahy,
- fixace musí být natolik pevná, aby působením vody (podzemní, povrchové, dešťové), času a atmosférických podmínek nedocházelo k jejich uvolnění !
- v provozním měřítku se používají tři až čtyři technologie:
  - cementace (inkorporace do cementového kamene),
  - bitumenace (smísení s roztaveným bitumenem),
  - vitrifikace (smísení s roztavenou sklovinou),
  - fixace do organického polymerního skeletu.

V jaderné elektrárně (JE) se používají především prvé dvě; vitrifikace je určena pro solidifikaci vysoce aktivních (tj. odpadů z přepracování vyhořelého jaderného paliva) a čtvrtá nízko aktivních odpadů,

- podrobněji jsou solidifikační procesy popsány v kap. 4.

## E) Speciální postupy

- konkrétně se jedná čištění technologických odvodušnění (viz kap. 3.7. a 3.8.), kde je potenciální kontaminace tuhými i kapalnými radioaktivními aerosoly (radioaktivní vlhkostí) a plynnými štěpnými produkty (J, Kr, Xe), dále oxidy dusíku, organickými látkami apod.,
- aplikují se procesy na principu filtrace (filtry se speciálními filtračními přepážkami) a absorpce na pevných sorbentech speciálního typu a ve skrubrech absorpcí do kapalných medií.

### 1.3. Radiochemické zvláštnosti některých provozů JE

K radioaktivní kontaminaci chladiva PO a částečně i vod v bazénech s vyhořelými palivovými články dochází v důsledku:

- úniku štěpných produktů z palivových elementů, které mají poškozené povlakové trubky (prakticky se jedná o mikrotrhlinky, případně o určitou poróznost povlakového materiálu, nikoliv o prasklé trubky – v takovém případě se musí odstavovat reaktor),
- neutronové aktivace korozních produktů,
- ostatních radiochemických reakcí probíhajících v podmínkách PO.

Zvláštností je vznik stabilního izotopu  ${}^7\text{Li}$ , kterého lze s výhodou využít pro udržování pH chladiva v PO.

Produkty radiochemických a korozních reakcí mohou být v chladivu PO přítomny ve formě iontové, molekulární, koloidní i jemné suspenze.

#### A) Štěpné produkty

Z celé plejády štěpných produktů jsou v chladivu PO sledovány především izotopy jódu a cesia, které jsou brány jako referenční (je třeba doplnit, že mikrotrhlinkami (póry) povlakové trubky, oddělující palivo od chladiva, pronikají především ty nuklidy, jejichž chemické vlastnosti tomu „napomáhají“, tzn., ty, které jsou za podmínek štěpné reakce v plynném stavu – rozhodující je teplota na vnitřní stěně, a v její bezprostřední blízkosti, povlakové trubky).

Další hledisko je hodnota poločasu rozpadu, např.:

$T_{1/2} \leq 10 \text{ h}$  .....  ${}^{132}\text{J}$ ,  ${}^{134}\text{J}$ ,  ${}^{91}\text{Sr}$ ,  ${}^{92}\text{Sr}$ ,  ${}^{131}\text{Ba}$

$20 \text{ h} \leq T_{1/2} \leq 8 \text{ d}$  .....  ${}^{131}\text{J}$ ,  ${}^{133}\text{J}$

$T_{1/2}$  cca 28 – 30 r .....  ${}^{90}\text{Sr}$ ,  ${}^{137}\text{Cs}$

V zásadě platí, že čím je poločas delší, tím je daný nuklid rizikovější.

#### B) Korozní produkty

Radioaktivní izotopy korozních produktů konstrukčních materiálů vznikají záchytem neutronů jejich stabilními izotopy, a sice zpravidla reakcí typu  $(n,\gamma)$ . Především je nutno jmenovat následující radioaktivní izotopy:

${}^{51}\text{Cr}$ ,  ${}^{63}\text{Ni}$ ,  ${}^{60}\text{Co}$ ,  ${}^{56}\text{Mn}$ ,  ${}^{59}\text{Fe}$ ,  ${}^{54}\text{Mn}$ ,  ${}^{58}\text{Co}$ ,  ${}^{95}\text{Zr}$

#### C) Ostatní radiochemické reakce

Vedle výše uvedených radionuklidů, k radioaktivitě chladiva PO, event. i vody v bazénech s vyhořelými palivovými články, především přispívají následující radionuklidy:

${}^3\text{H}$  (T),  ${}^{42}\text{K}$ ,  ${}^{24}\text{Na}$ , ( ${}^{17}\text{N}$ ,  ${}^{16}\text{N}$ )

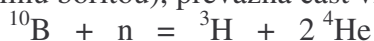
### Tritium $^3\text{H}$ ( $T_{1/2} = 12,26$ r, $\beta$ - zářič)

Existuje ve formě HTO, nebo HT v chladícím mediu PO a jako prakticky jediný nuklid není zachycován, nakoncentrováván a ukládán v odpadech. Aby se jeho koncentrace v chladivu PO udržela pod stanovenou mez ( $< 1 \times 10^{10}$  Bq/m<sup>3</sup>), odpouští se část vod (cca 0,2%) průběžně do kapalných odpadů a následně do vodoteče; HT odchází komínem.

Doplňme, že ovšem existují postupy umožňující separovat tritium a ukládat jej, např., ve formě HTO (event. získané též po předchozí oxidaci HT) adsorbované vhodným molekulárním sítím, příp. anhydridem CaSO<sub>4</sub>. Potenciálně přichází v úvahu pouze při provozování HWR (těžkovodních) reaktorů, kde v důsledku reakce  $^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$  vzniká tritia podstatně více, než v případě lehkovodních reaktorů typu LWR – což jsou i reaktory VVER.

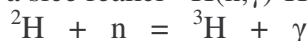
#### Vznik tritia

a) V podmínkách chladiva PO, které obsahuje kyselinu boritou (přesněji: v závislosti na pH, částečně deprotonovanou kyselinu boritou), převážná část vzniká reakcí  $^{10}\text{B}(n,2\alpha)^3\text{H}$ :



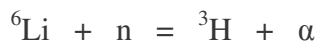
připomeňme, že kyselina boritá se přidává za účelem regulace neutronového toku a že přírodní bor obsahuje 18,98 %  $^{10}\text{B}$  a 81,02 %  $^{11}\text{B}$ .

b) Záchytem neutronu deuteriem, a sice reakcí  $^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$ :



koncentrace deuteria ve vodě (v tzv. lehké vodě) je ovšem velice nízká – izotopické složení vody: 99,985 %  $^1\text{H}$  + 0,015 %  $^2\text{H}$  + 0,00013 %  $^3\text{H}$  (tritium není přirozenou součástí vody, je „dědictvím“ zkušebních výbuchů atomových zbraní v atmosféře).

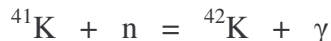
c) Pokud by se k úpravě pH chladiva PO používal LiOH, potom tritium vzniká reakcí  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ :



přírodní lithium obsahuje dva izotopy, a sice: 7,5 %  $^6\text{Li}$  + 92,5 %  $^7\text{Li}$ .

### Draslík $^{42}\text{K}$ ( $T_{1/2} = 12,36$ h, $\beta$ - a $\gamma$ zářič)

Vzniká  $^{41}\text{K}(n,\gamma)^{42}\text{K}$  z KOH, který se používá k úpravě pH (společně s NH<sub>4</sub>OH) vod PO:



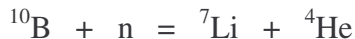
přírodní draslík obsahuje: 6,91 %  $^{41}\text{K}$  + 93,08 %  $^{39}\text{K}$  + 0,012 % radioaktivního  $^{40}\text{K}$ . Aktivita izotopu  $^{42}\text{K}$  je však poměrně malá.

### Sodík $^{24}\text{Na}$ ( $T_{1/2} = 14,96$ h, $\beta$ - a $\gamma$ zářič)

Vzniká reakcí  $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$  (analogie předchozí reakce). Přírodní sodík obsahuje pouze stabilní izotop  $^{23}\text{Na}$ . Protože měrná aktivita  $^{24}\text{Na}$  je cca o řád vyšší než měrná aktivita  $^{42}\text{K}$ , nepoužívá se NaOH k úpravě pH vod PO.

### Lithium $^7\text{Li}$ (stabilní izotop)

Jak již bylo zmíněno výše, zvláštností je vznik stabilního izotopu  $^7\text{Li}$ , a to reakcí  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ :



takže v chladivu primárního okruhu se postupně hromadí  $^7\text{Li}$  (ve formě  $^7\text{LiOH}$ ) v poměrně velkém množství – údajně vzniká cca 800 g  $^7\text{Li}$ /kampaň VVER 440. S tím je ovšem třeba počítat při dávkování KOH. Tímto způsobem je možné postupně přejít z neutralizace pomocí  $\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$  na systém  $^7\text{Li}^+ + \text{NH}_4^+$  a tím eliminovat vznik  $^{42}\text{K}$  (je znám konkrétní příklad aplikace systému  $^7\text{Li}^+ + \text{NH}_4^+$ : na 4. bloku Novovoronežské JE bylo dosaženo koncentrace 1,5 – 2 mg  $^7\text{Li}$ /l, což je ekvivalentní 8,5 – 11,5 mg K/l, takže dávkování KOH mohlo být odstaveno.



Doplňme,  ${}^7\text{Li}$  podléhá  $n,\gamma$  – reakci, při které vzniká  ${}^8\text{Li}$ , avšak záchytný účinný průřez pro tepelné neutrony je zde o 5 řádů nižší, než v případě  $n,\alpha$  – reakce  ${}^{10}\text{B}$  (viz výše), takže úbytek vznikajícího  ${}^7\text{Li}$  je minimální; z  ${}^8\text{Li}$  následně vzniká  $\alpha$  – zářič  ${}^8\text{Be}$ :  ${}^8\text{Li}(\beta,2\alpha){}^8\text{Be}$ .

Dále probíhá řada dalších radiochemických reakcí, např.  ${}^{17}\text{O}(n,p){}^{17}\text{N}$ , jejichž význam především z hlediska bezpečnosti provozu JE není nijak velký.

## 1.4. Přehled úpravárenských provozů JE

V zásadě se jedná o provozy úpravy neaktivních vod a kalů, dále aktivních vod a aktivního odvodušnění a o provozy zpracování radioaktivních odpadů (RAO).

Např.:

- a) spotřeba technologické vody pro VVER 1000 se pohybuje okolo 0,7 - 0,8 m<sup>3</sup>/s, z toho 90 % je určeno pro CHO, 5 % (tzv. přídatná voda) pro PO a SO a zbytek pro provozy další;
- b) průběžně se odvětvuje k úpravě 0,05 - 0,1 % průtoku PO VVER 440, tj. cca 0,001 m<sup>3</sup>/s a 10 - 30 % průtoku PO VVER 1000, tj. cca 0,25 - 0,75 m<sup>3</sup>/s.

### I. Komplex úpravy neaktivních vod a kalů

- Úprava přídatné vody (pro PO, SO, horkovodní systémy, vnitřní CHO).
- Úprava chladicí vody.
- Blokovaná úprava kondenzátu.
- Neutralizace agresivních odpadů (+ sklad chemikálií).
- Odvodňování kalů.
- Čistírna odpadních vod (+ retenční nádrže).

### II. Komplex chemického a radiochemického zabezpečení primární části JE

- Kontinuální čištění chladiva PO.
- Čištění organizovaných úniků a drenážních vod PO.
- Čištění RA odpadních vod (vstup na III. Zpracování RAO).
- Čištění vod bazénů pro skladování vyhořelých palivových článků.
- Čistící stanice odluhů a odkalů parogenerátoru.
- Skladování a doplňování borového koncentrátu, včetně čistící stanice koncentrátu.
- Systém odsávání a čištění technologického odvodušnění.
- Čištění technologických odvodušnění nádrží.

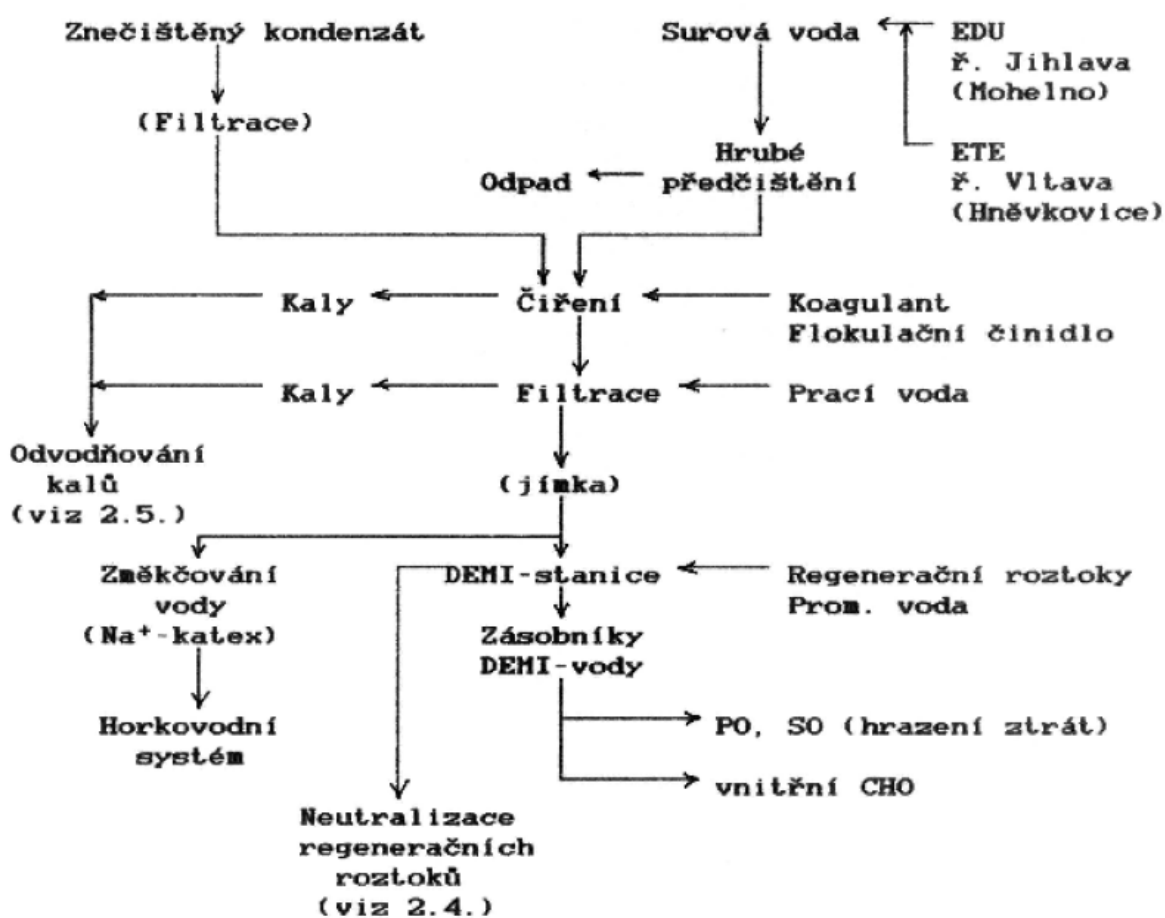
### III. Zpracování radioaktivních odpadů (RAO)

- Zpracování kapalných odpadů (cementace, bitumenace).
- Zpracování pevných odpadů (lisování).
- Ukládání RAO.

### IV. Dekontaminace v JE

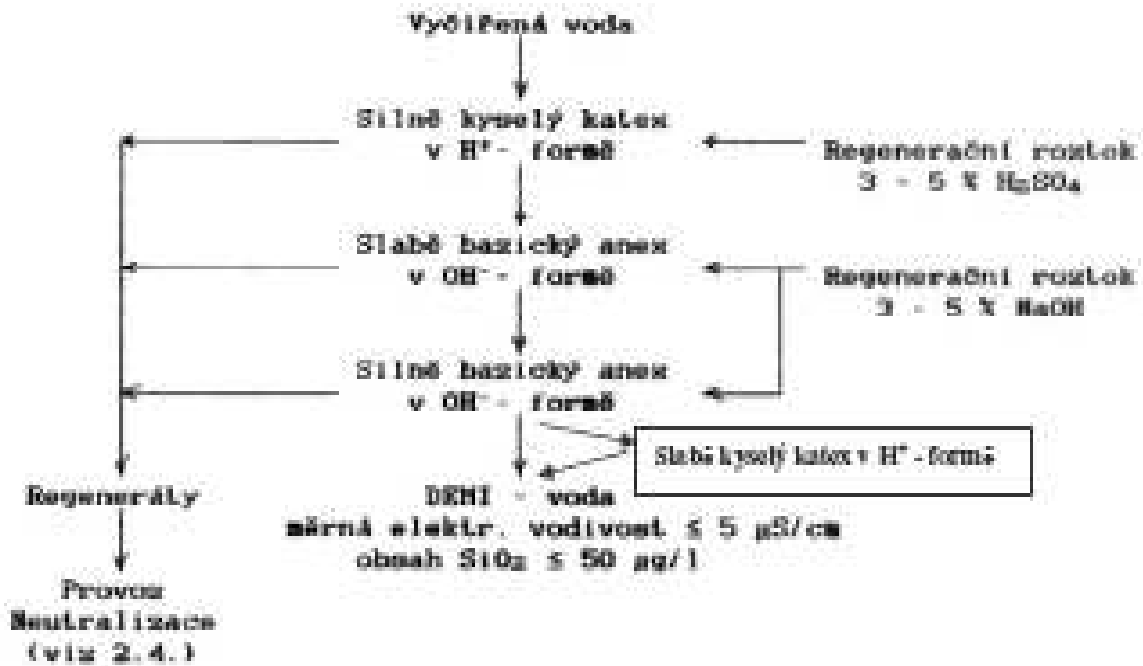
## 2. Procesy úpravy neaktivních vod a kalů

### 2.1. Úprava přídavné vody (CHÚV = chemická úprava vody)

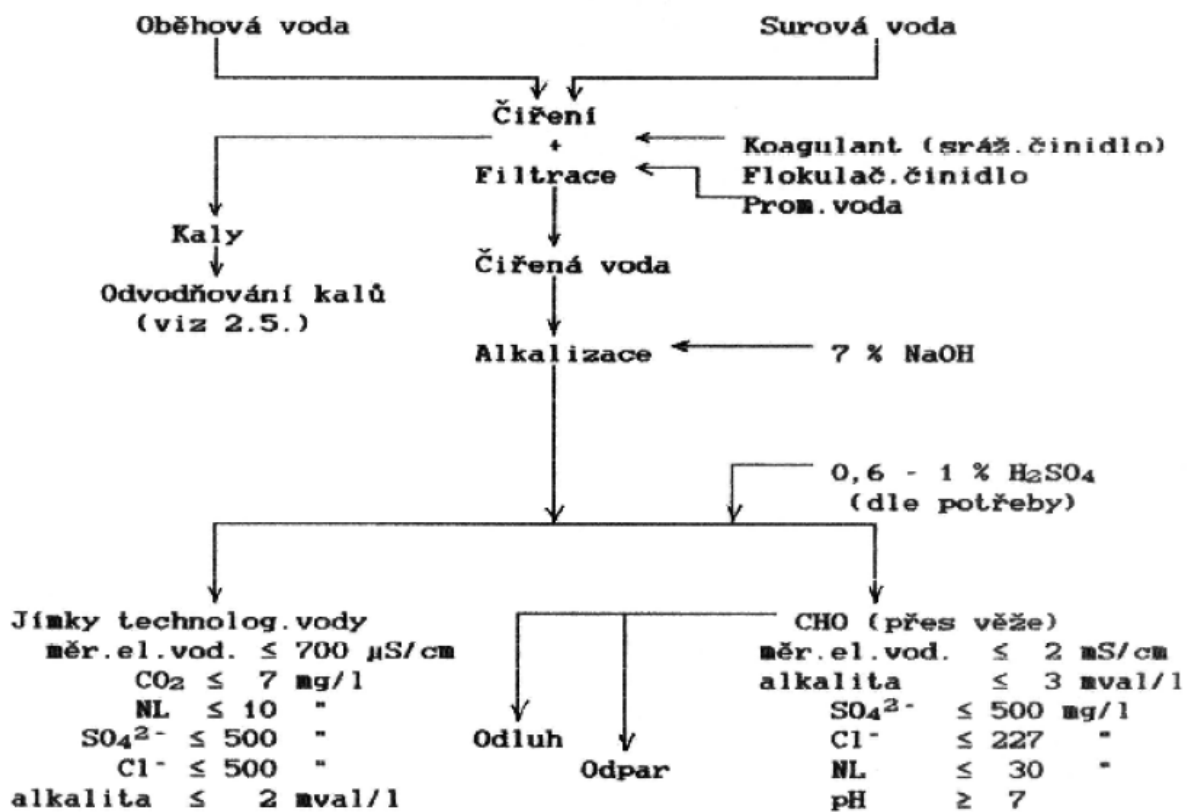




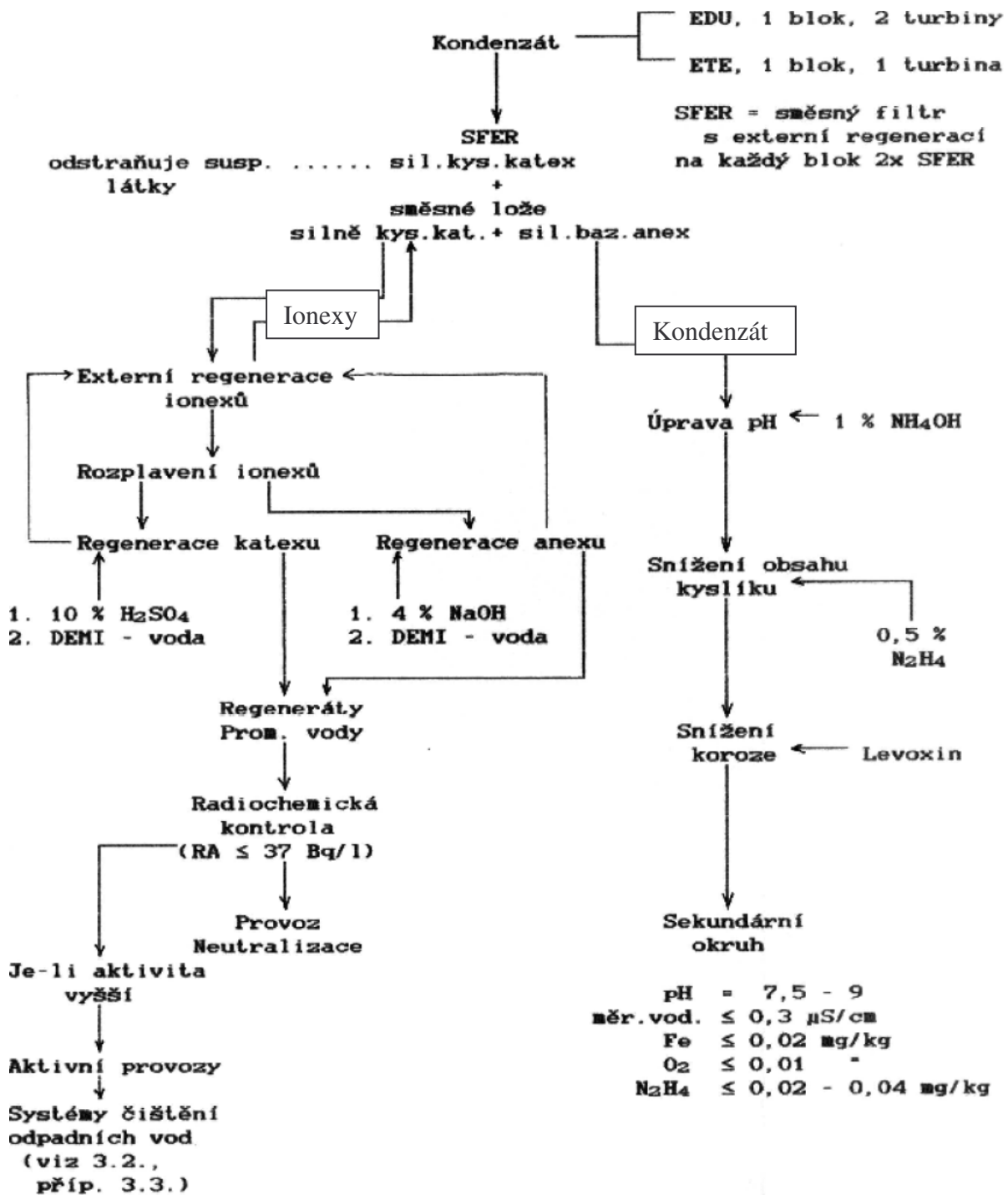
## Demi - stanice



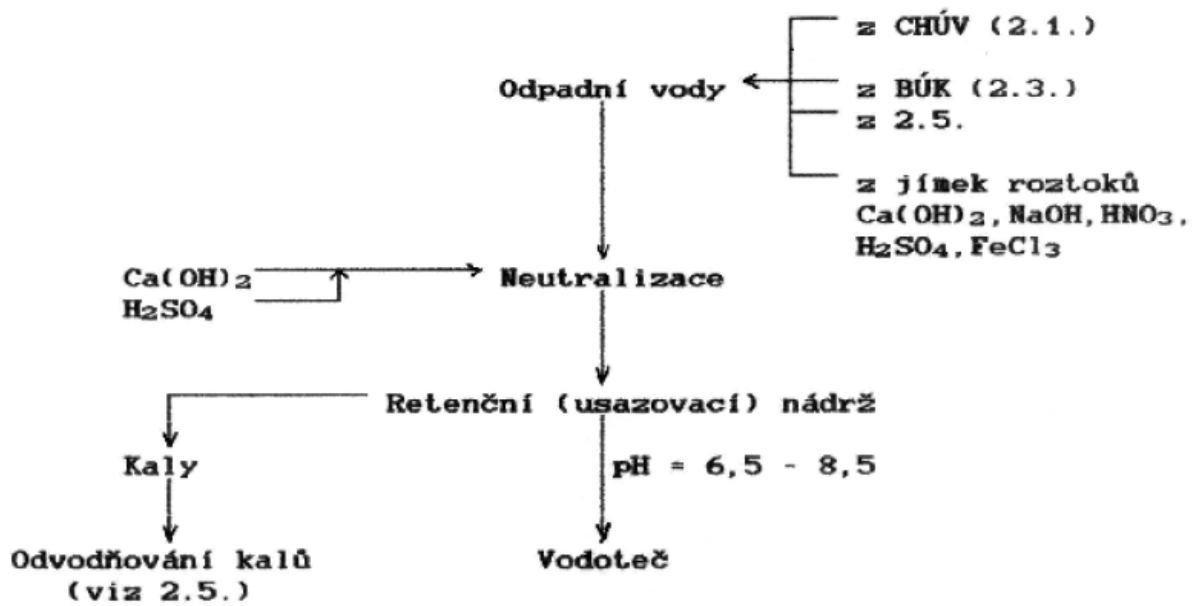
## 2.2. Úprava chladicí vody



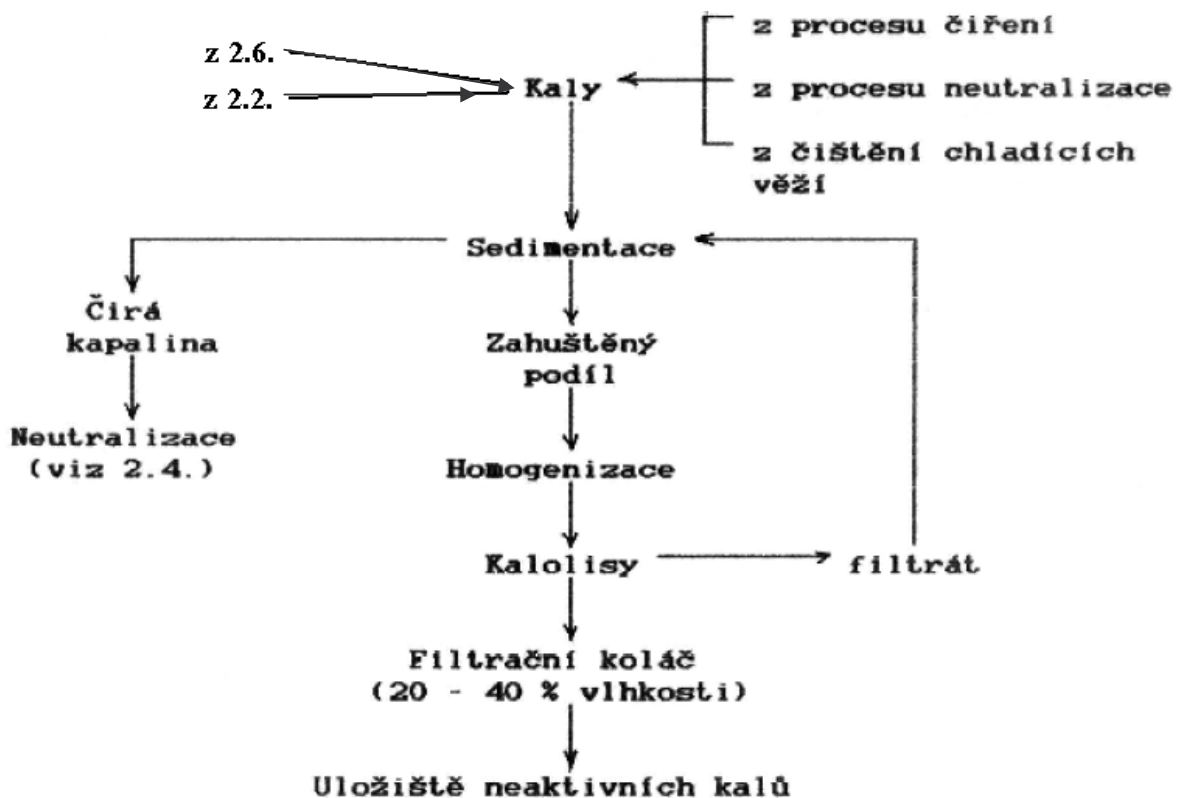
### 2.3. Bloková úprava kondenzátu



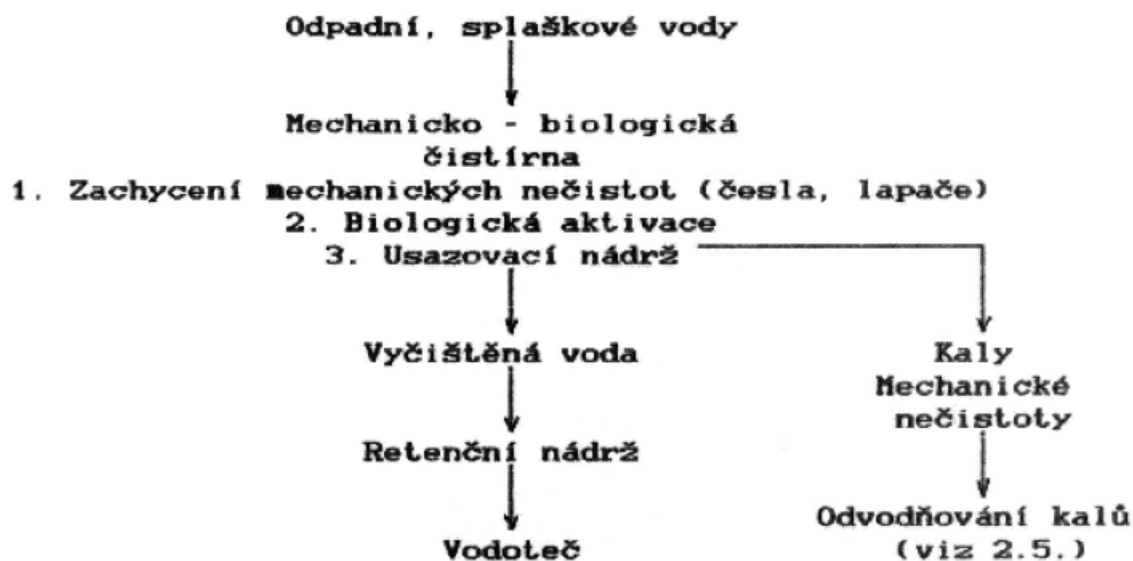
## 2.4. Neutralizace



## 2.5. Odvodňování kalů



## 2.6. Čistírna (splaškových) odpadních vod



## 3. Procesy úpravy radioaktivních vod

### 3.1. Kontinuální čištění chladiva PO

#### Systém zajišťuje :

- udržování požadované kvality chladiva PO,
- chlazení vody před vstupem na ionexovou stanici a její ohřev před vstupem zpět do primárního chladicího okruhu (chlazení není zapotřebí pokud se k čištění používá kolona s  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  - viz str. 15 a 19),
- ohřev vody doplňované do PO,
- dekontaminaci hlavní cirkulační smyčky (HCS),
- počáteční zaplnění a vyprazdňování PO,
- odpouštění chladiva PO.

#### Schéma procesu :

- jsou zde dvě samostatné linky (A a B) lišící se typem ionexové stanice (viz str. 36),

Silně kyselý katex:  $\text{NH}_4^+ + \text{K}^+$  - forma (cca 10 % v  $\text{K}^+$  - formě),

(A) objem katexu v koloně =  $1,2 \text{ m}^3$ ,

(B) objem katexu v koloně =  $0,6 \text{ m}^3$  (MIXED-BED),

objemový průtok přes kolonu = 20 t/h, tj. měrné zatížení =  $17 \text{ h}^{-1}$ .

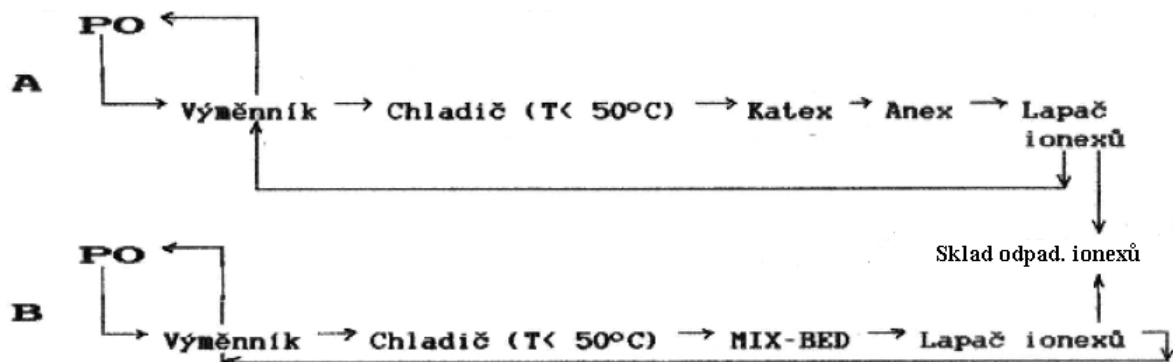
Silně bazický anex:  $\text{BO}_3^{3-}$  (přesněji  $\text{HBO}_3^{2-}$ ) - forma (ke konci kampaně se převádí na OH),

(A) objem anexu v koloně =  $1,2 \text{ m}^3$ ,

(B) objem anexu v koloně =  $0,6 \text{ m}^3$  (MIXED-BED),

objemový průtok přes kolonu 20 t/h.

(sklad odpadních ionexů je v rámci systému 3.3., příp. 4.1.)



#### Funkce katexu:

- záchyt korozních produktů, které jsou ve formě suspenze, např. oxidů Cu, Fe, aj.,
- odstranění kationických nečistot (iontových forem) mechanismem výměny za  $K^+$  a  $NH_4^+$ , např.,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$ , aj.,
- stabilizace chemického složení (čistoty i pH) chladiva PO.

#### Funkce anexu:

- odstranění anionických forem nečistot výměnou za boritanové anionické formy, např.,  $JO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ , aj.,
- snížení koncentrace boritanových forem (pokud byl anex předtím převeden do  $OH^-$ -formy).

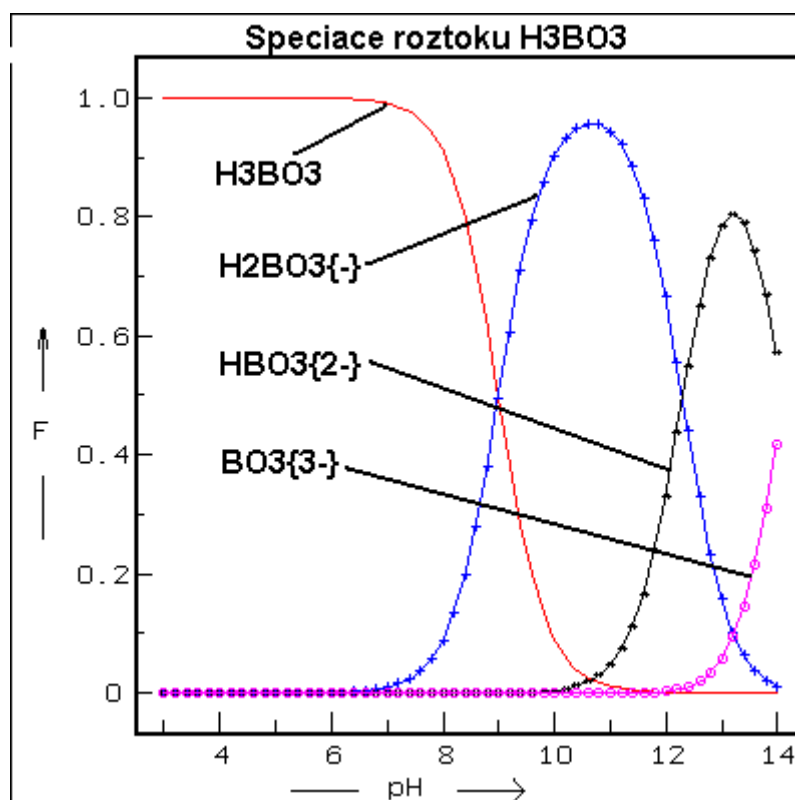
#### V průběhu kampaně:

- B - linka se neregeneruje, po skončení kampaně se směsné lože vymění za nové (použité ionexy se dávají do skladu odpadních ionexů),
- A - linka
  - 1x za tři měsíce se ionexová lože kypří (promývají zdola a promíchávají stlačeným vzduchem),
  - katex se 1x v kampani regeneruje (5 %  $HNO_3$ ),
  - anex se 2x v kampani regeneruje (cca 4 %  $H_3BO_3$ , příp. - pokud je cílem snižovat koncentraci kyseliny borité v chladivu PO - 5 %  $NaOH$ ),
  - regeneráty a promývací vody se přečerpávají do skladu kapalných odpadů (viz 3.3.),
  - po skončení kampaně (při výměně paliva) se ionexy zpravidla zaměňují za nové a použité se dávají do skladu odpadních ionexů.

#### Požadavky na chemické složení chladiva PO:

Parametr	Rozměr	Hodnota	Parametr	Rozměr	Hodnota
pH	-	(10,5)> 6	$Na^+$ , $Li^+$	gmol/kg	$1 \times 10^{-4}$
$NH_3$	mg/kg	> 5	$H_3BO_3$	g/kg	0-8
$Cl^-$	mg/kg	$\leq 0,1$	* Fe	mg/kg	< 0,2
$O_2$	mg/kg	$\leq 0,01$	** CHSK	mg $KMnO_4$ /kg	< 10
$H_2$	$Ncm^3/kg$	30-60	RA	Bq/kg	< $3,7 \times 10^8$
$K^+$	mg/kg	2-16,5	olej	mg/kg	$\leq 0,05$

- korozní produkty v přepočtu na železo; \*\* za ionexovou stanicí

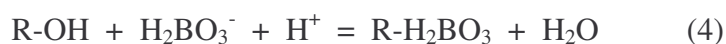


Zastoupení forem kyseliny borité, tzv. speciace, ve vodném roztoku jako funkce pH  
 F ... molární frakce dané formy (výpočet proveden pro celkovou koncentraci 0,025 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>  
 a pro iontovou sílu I = 0,1)

Graf demonstruje disociaci H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> postupně probíhající při zvyšování pH, a to podle rovnic (1) – (3) (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> a K<sub>3</sub> jsou disociační konstanty):



Jak je patrné, při snižování koncentrace kyseliny borité v chladiči PO, jehož pH se pohybuje v rozmezí 10,5 – 6, pomocí silně basického anexu v OH-formě (R-OH), dochází k porušování rovnováhy především v případě rovnice (1) v tom smyslu, že disociace H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> pokračuje potud, pokud je forma H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> sorbována na anex, jak naznačuje rovnice (4):

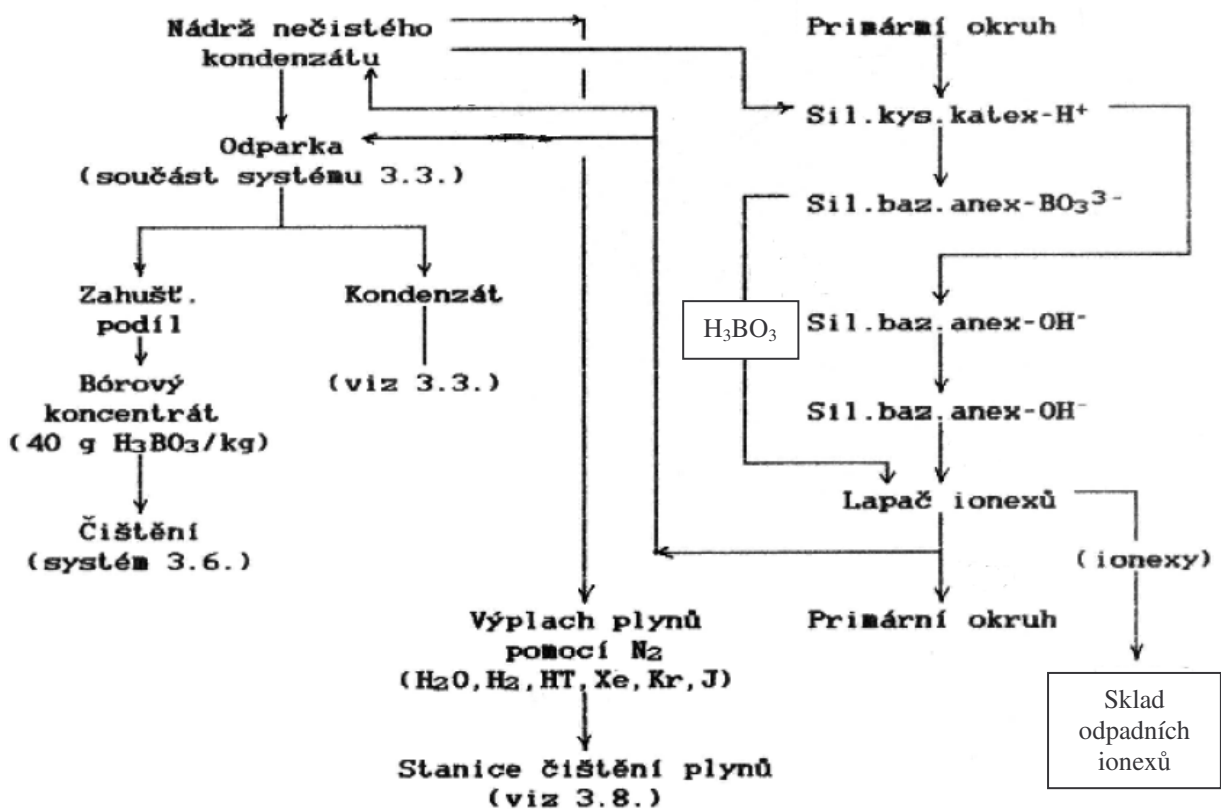


## 3.2. Čištění drenážních vod PO

### Systém zajišťuje :

- čištění chladiva PO, které je z okruhu odpouštěno během provozu (ke konci kampaně), např., při dochlazování, tj. před odstavením reaktoru, při výměně paliva, apod.,
- úpravu složení chladiva PO při regulaci, resp. při snižování koncentrace kyseliny borité v průběhu kampaně,
- čištění tzv. nečistého kondenzátu (spíše vyjímečně, jinak viz systém 3.3.),
- zahuštění kapalných odpadů obsahujících  $H_3BO_3$ ,
- čištění chladiva PO na úroveň DEMI-vody, aj.

### Schéma procesu :



### Regenerace ionexů :

- po vyčerpání se ionexy regenerují způsobem uvedeným sub 3.1.,
- výměna ionexů za nové se provádí po třech letech (pokud by nedošlo k poklesu sorpční kapacity, příp. k mechanickému poškození ionexů, potom se výměna realizuje dříve),
- regeneráty a promývací vody se čerpají na čištění odpadních vod (viz systém 3.3.).

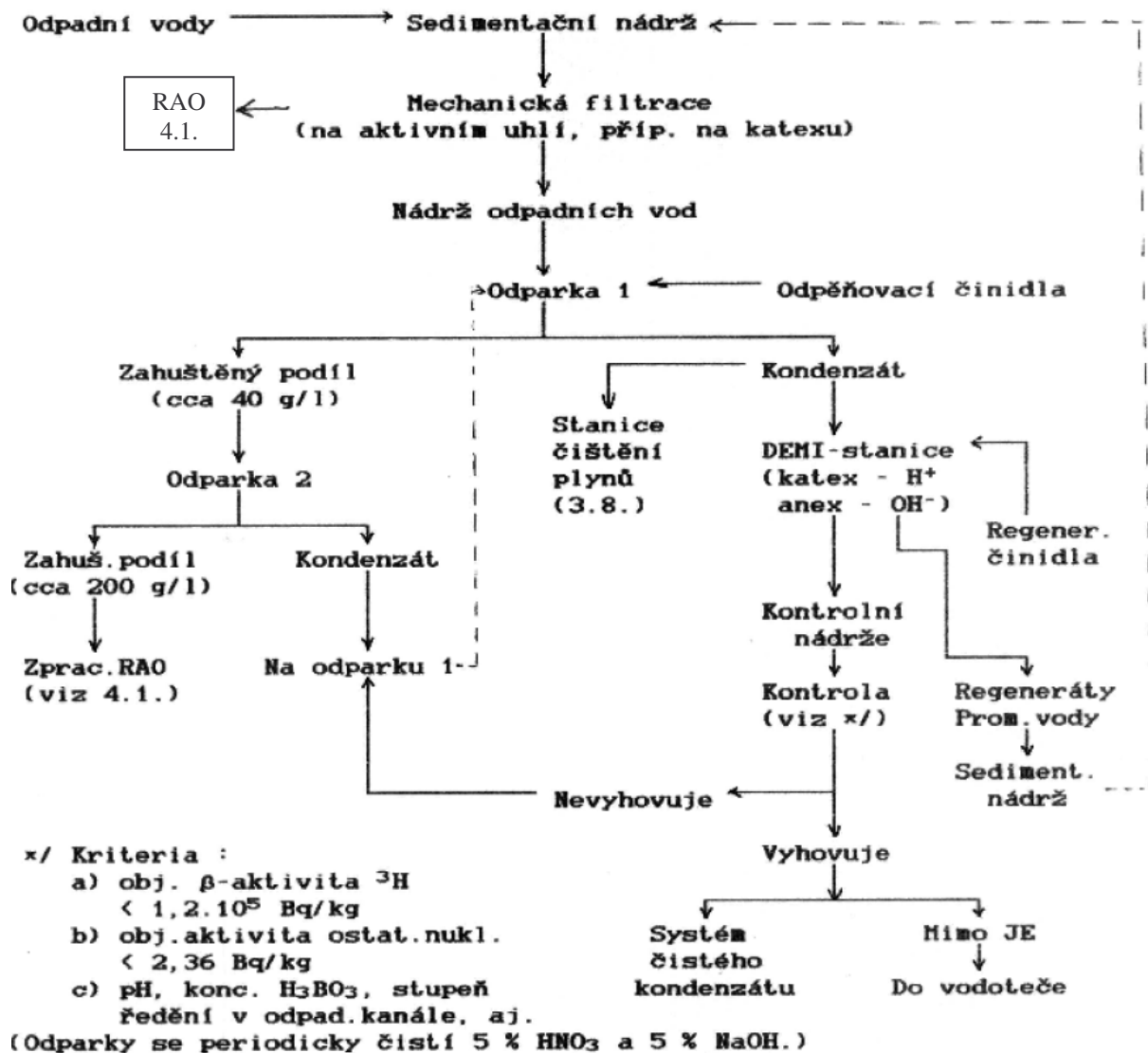
### 3.3. Systémy čištění odpadních vod

#### Systém zajišťuje - čištění:

- regenerátů a promývacích vod z ionexových stanic,
- nečistého kondenzátu,
- úniků z PO,
- dekontaminačních roztoků,
- odpadů z laboratoří a z prádelny,
- vratných vod z nádrží RAO.

#### Schéma procesu :

- jedná se o dvě zastupitelné stanice (v projektu označované TR a TD)



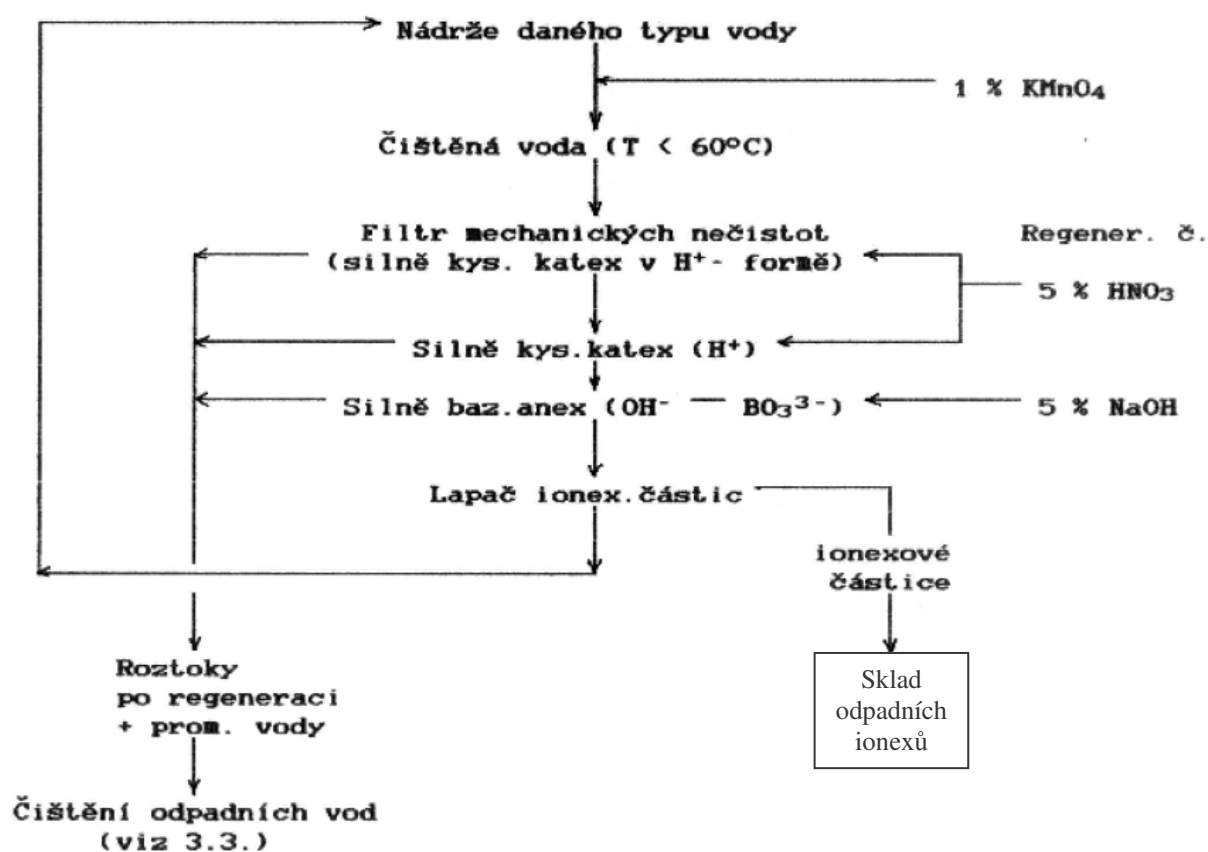


### 3.4. Čištění vody bazénů pro skladování článků s vyhořelým palivem

#### System zajišťuje :

- čištění vody skladovacích bazénů,
- čištění obsahu nádrží nízkotlakého havarijního systému,
- čištění obsahu žlabů barbotážního kondenzátoru, přes který se odvádí paroplynná směs z kompenzátoru objemu primárního okruhu,
- v principu - čištění roztoků o koncentraci cca 12 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/kg.

#### Schéma procesu :



Stanice tvoří dvě vzájemně zastupitelné větve; každá větev pracuje potud, pokud složení v dané nádrži neodpovídá požadovaným hodnotám.

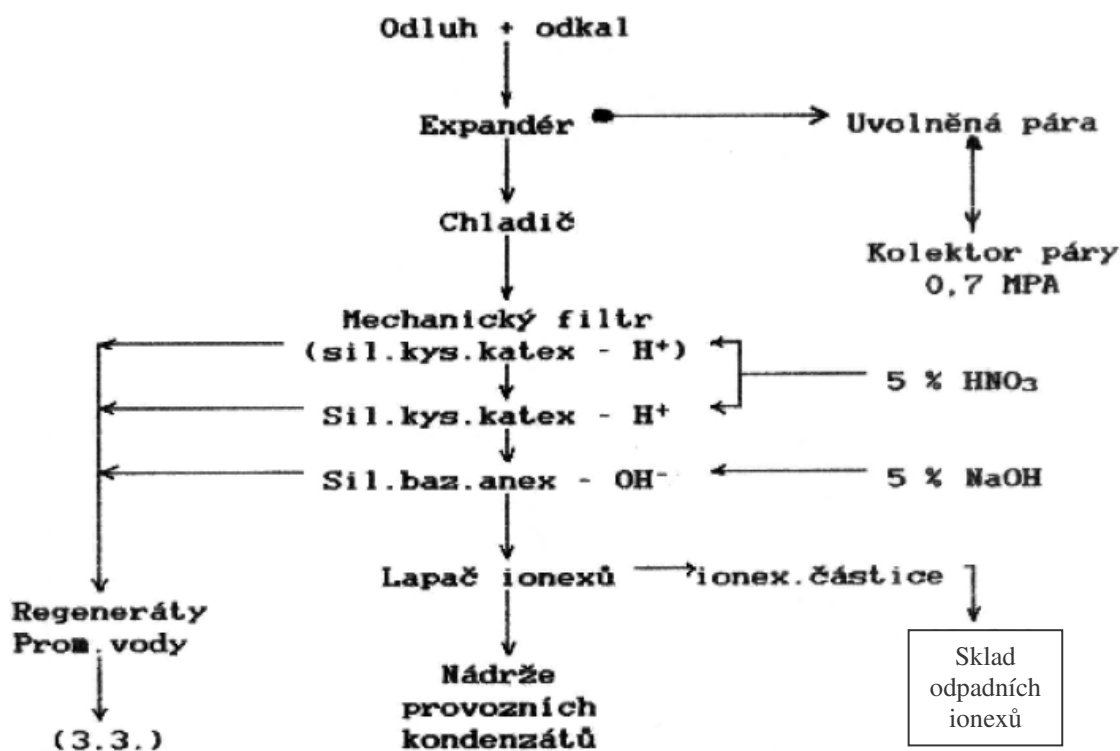
### 3.5. Čistící stanice odluhů a odkalů parogenerátoru

#### Systém zajišťuje :

- udržování kvality vody SO v parogenerátoru (PG), a to pomocí tzv. odluhu a odkalu,
- odluh spočívá v nepřetržitém odvádění chladiva SO z PG (např., z 6ti PG reaktoru VVER 440 to činí 14 t/h, celkový přívod vody do 6ti PG činí 2718 t/h),
- odkal se provádí periodicky 1x za směnu, a to v množství cca 30 t.

#### Schéma procesu :

- v případě VVER 440 stanice sestává ze tří samostatných linek následujícího schématu



Odluh, příp. + odkal vstupují nejdříve do expandéru, kde tlak klesne na 0,8 MPa, dále do chladiče (ochlazení na 60° C) a poté na čistící stanici (tlak v SO PG se pohybuje okolo 4,6 MPa a teplota je cca 260° C).

### 3.6. Systém čištění, skladování a doplňování bórového koncentrátu

#### Systém zajišťuje :

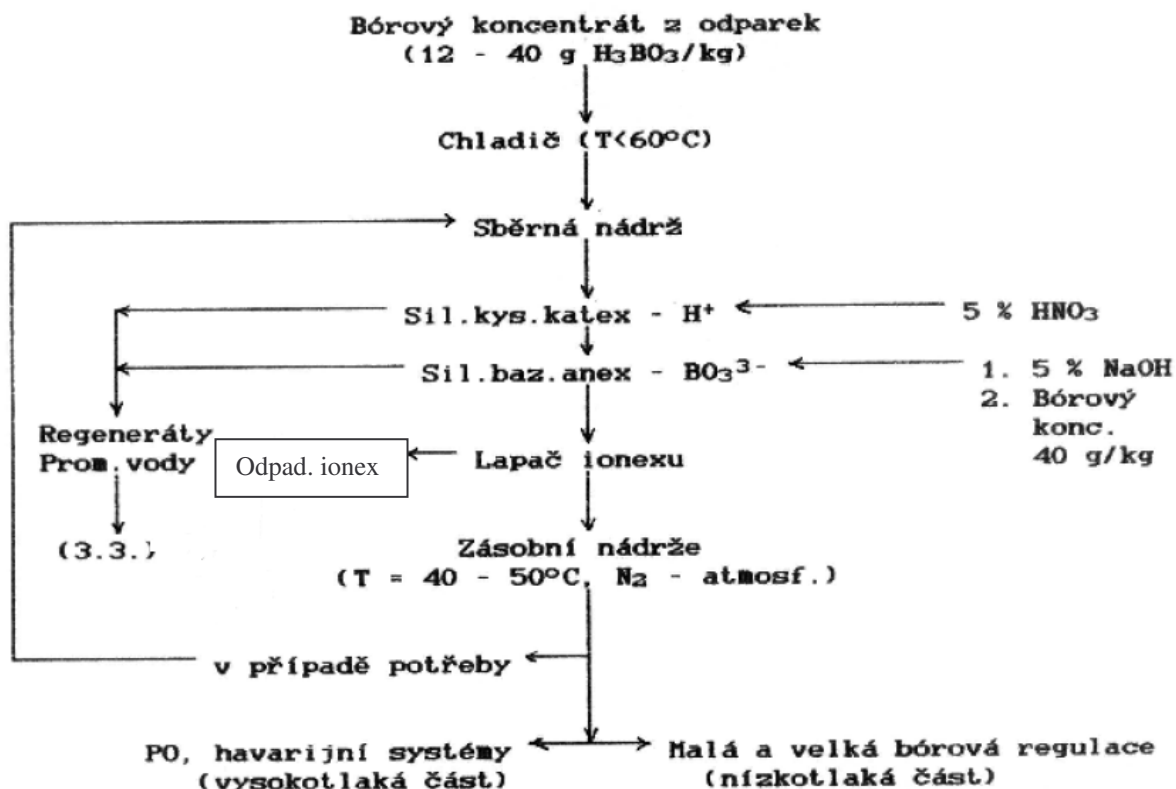
- čištění - koncentrátu z odparek systému sub 3.2.,
  - čerstvě připraveného bórového koncentrátu,
  - skladovaného koncentrátu (pokud je to nutné),
  - koncentrátu z havarijních nádrží,
- přípravu a skladování koncentrátu v zásobních nádržích,
- doplňování koncentrátu do PO a do havarijních systémů.

#### Schéma procesu :

- systém sestává ze dvou částí - z vlastní čistící stanice,
  - z přípravy čerstvého koncentrátu rozpouštěním  $H_3BO_3$

#### Čistící stanice :

V zásobních nádržích je nutno udržovat zvýšenou teplotu, aby nedocházelo ke krystalizaci kyseliny borité. Do hydroakumulátorů (vysokotlaká část) lze pro udržení složení chladiva PO dávkovat též KOH, příp.  $N_2H_4$ .



### 3.7. Systém odsávání a čištění technologických odzdušnění

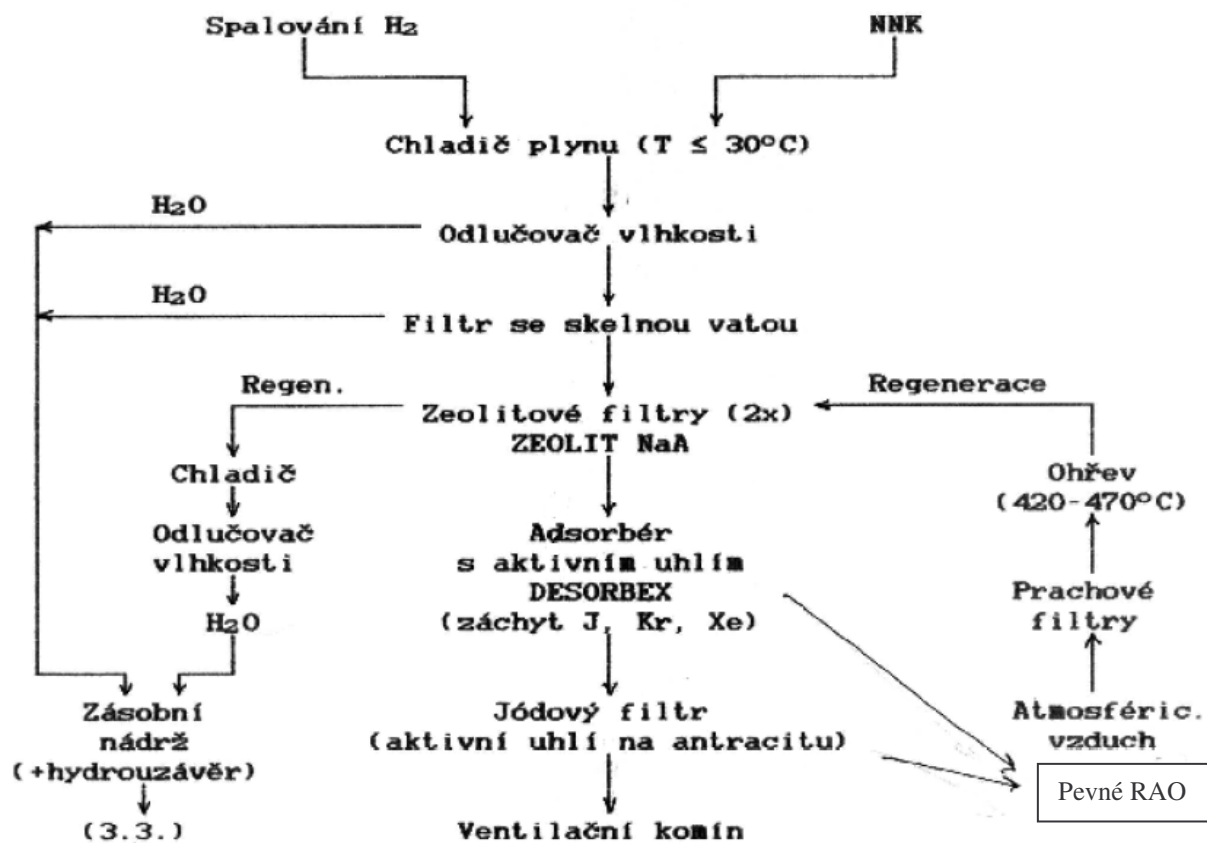
#### Systém zajišťuje :

- čištění plynů ze spalování vodíku (v PO vzniká radiolytickými pochody plynná fáze, obsahující těž vodík),
- čištění plynů z nádrží nečistého kondenzátu (NNK) - viz 2.3. a 3.2.

#### Použití :

- v nominálním provozu,
- při tzv. malé (odvod chladiwa z PO do 6 m<sup>3</sup>/h) a velké (do 30 m<sup>3</sup>/h) bórové regulaci,
- při odstávce bloku pro čištění plynů z NNK.

#### Schéma procesu :



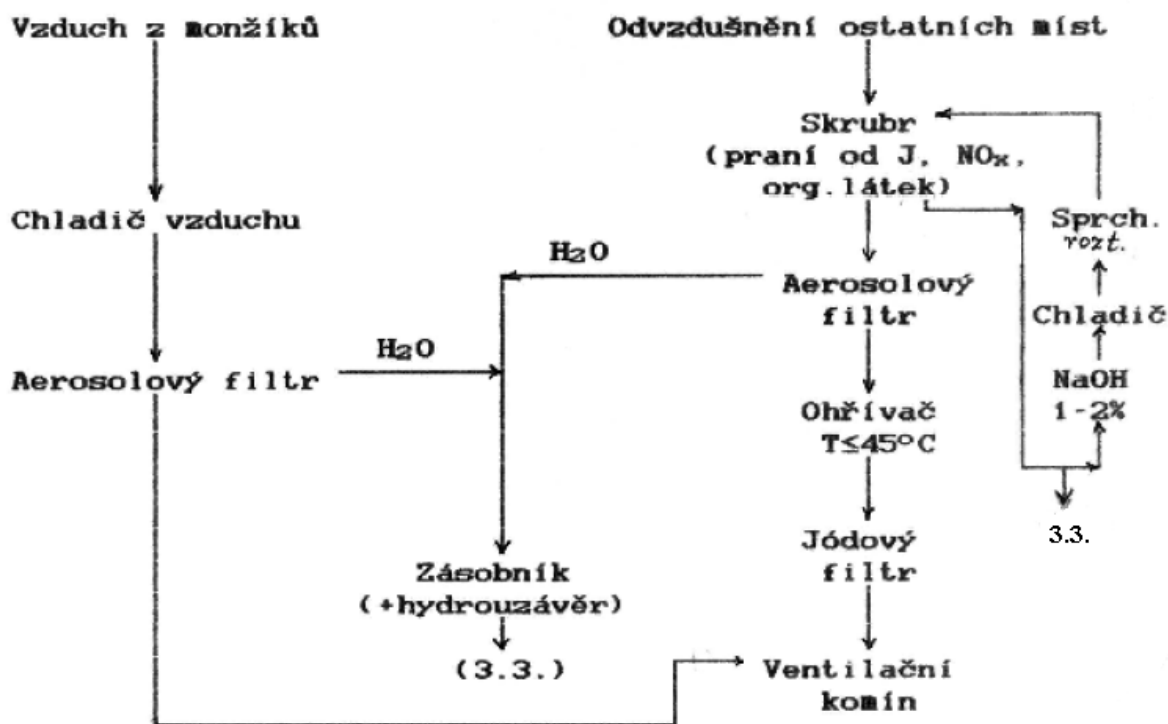
Ve ventilačním komíně je nepřetržitě sledována radioaktivita - nesmí být překročena maximálně přípustná koncentrace (MPK) okamžitých ani ročních výpustí.

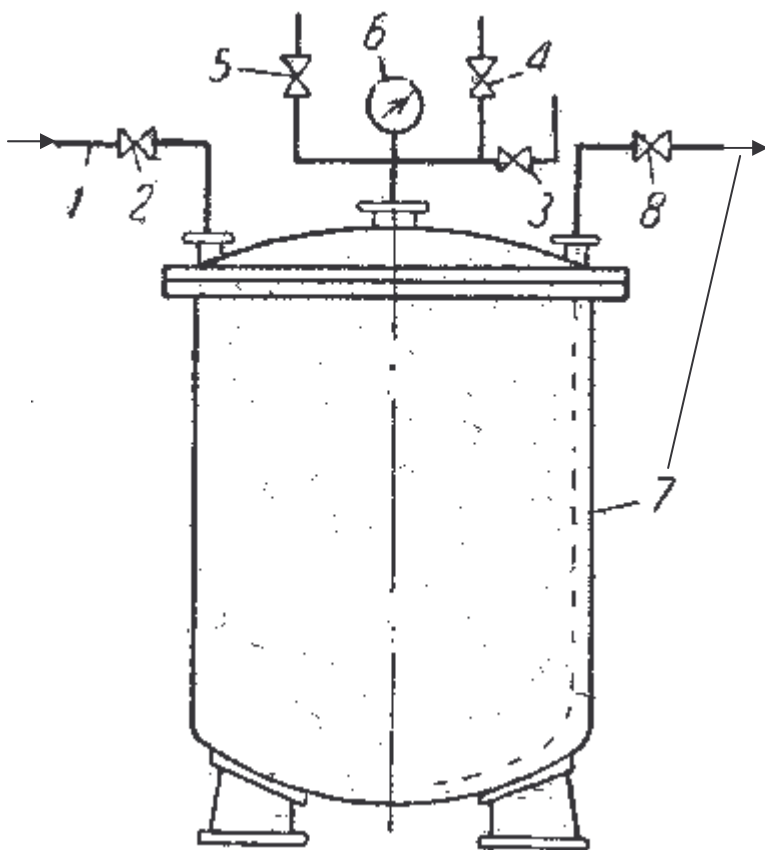
### 3.8. Čištění technologických odzdušnění nádrží

#### Systém zajišťuje :

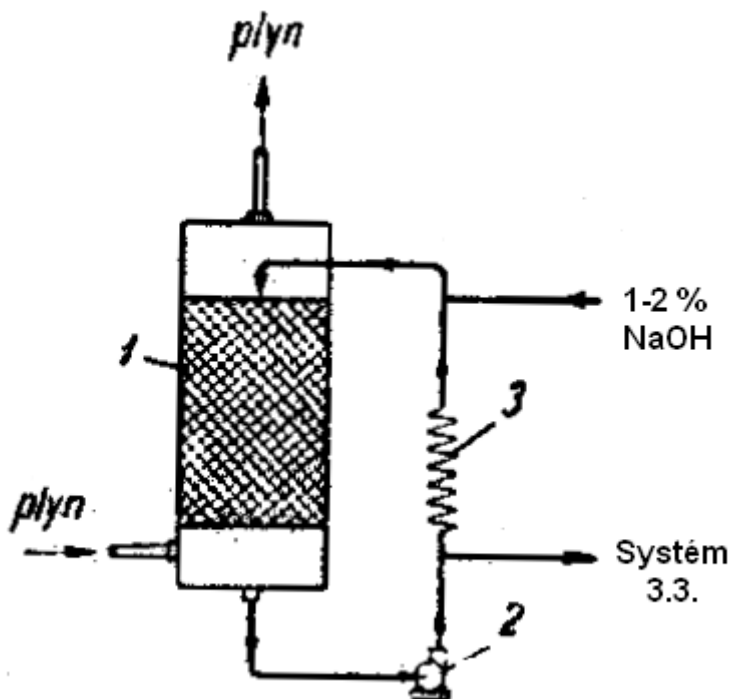
- čištění odzdušnění
  - nádrží s kapalnými RAO,
  - sběrných nádrží odpadních vod,
  - nádrží odpadních vod,
  - sběrných a zásobních nádrží bórového koncentrátu,
  - deflegmátorů a kondenzátorů odparek,
  - čištění vzduchu z evakuace monžíků – viz Obr. 25 (používaných pro přepravu zahuštěných kapalných radioaktivních odpadů do skladu RAO – obsah monžíku se přetlačuje tlakovým vzduchem na místo určení),
- čištění od kapalných i tuhých radioaktivních aerosolů a od vlhkosti,
- vlastní čištění probíhá ve skrubru (v pračce plynů, absorbéru) – viz Obr. 26.

#### Schéma procesu :





Obr. 25  
Schéma monžičku  
1 – vstup přečerpávané kapaliny,  
2, 3, 4, 5, 8 – uzavírací a  
odvzdušňovací ventily,  
6 – manometr, 7 – výtlačné  
potrubí



Obr. 26  
Schéma zapojení  
skrubru  
(absorbéru plynu)

1 – absorbér,  
2 – čerpadlo  
3 - chladič

Absorbér je vyplněn tělísky o pokud možno velkém měrném povrchu (Rashigovy kroužky, bércová sedýlka, mříže, apod.). Náplň je zkrápěna roztokem 1-2 % NaOH, který je rovnoměrně rozstříkovan po celé ploše vrstvy.

## 4. Zpracování radioaktivních odpadů

### 4.1. Kapalné odpady

#### 4.1.1. Úvod

##### Co a odkud :

- zahuštěné kapalné radioaktivní odpady (RAO) ze systému čištění odpadních vod (3.3.):
  - cca 200 m<sup>3</sup>/r z jednoho bloku VVER 440,
  - kontaminovány především <sup>60</sup>Co, <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs (cca 10<sup>8</sup> Bq/l, resp. cca 5x10<sup>-5</sup> g radionuklidů na litr),
  - celková solnost ≥ 200 g/l;
- vysycené ionexy
  - neregenerované (B – linka, systém 3.1.),
  - po výměně náplně kolon  
např.: ... A - linka, systém 3.1., po skončení kampaně,  
... z čištění drenážních vod, systém 3.2., cca po 3 letech používání,  
... obecně dle stavu ionexů a především s ohledem na pokles sorpční kapacity;
- ionexy z "lapačů ionexů" (viz systémy 3.1., 3.2., 3.4., 3.5., 3.6.).

##### Cíl :

- zpracování a uložení v bezpečném stavu a formě - konečnou, velmi důležitou operací je tzv. solidifikace (zpevnění) - vzniká (je produkován) solidifikát;
- používají se v zásadě tyto solidifikační procesy:
  - cementace,
  - bitumenace,
  - vitifikace,
  - zpevnění organickými polymery.
- pro radioaktivní odpady z JE je používána především cementace a bitumenace.

solidifikát je posuzován podle následujících kritérií:

- loužitelnost daného kontaminantu vodou v závislosti na čase, teplotě, složení vodné fáze, apod. (doposud není unifikován postup stanovení příslušné limitní hodnoty odpovídajícího kritéria - např., m/s, g/cm<sup>2</sup>/s, poměr aktivit A/A0, apod.),
- mechanická pevnost - existují speciální postupy na stanovení mechanické pevnosti nejen solidifikátu jako takového, ale i odolnosti kontejneru se solidifikátem vůči pádu z určité výšky,
- hořlavost - opět se týká jak samotného solidifikátu (třídění podle tříd hořlavosti, zápalné teploty), tak i odolnosti kontejneru při jeho kontaktu s hořícím materiálem (jsou uvažovány různé havarijní situace),
- chemická (vůči silným oxidačním i redukčním činidlům), radiační a biologická stálost,
- stupeň plnitelnosti matrice odpadem,
- stupeň objemové redukce kapalných RAO - je význačným ekonomickým parametrem, který se promítá do provozních i investičních nákladů (do potřebné velikosti úložiště).



### 4.1.2. Cementace

Existují dva základní postupy :

- a) Přímá cementace kapalných RAO (kontinuální, diskontinuální).
- b) Cementace kalcinátu - lze realizovat jak diskontinuálním, tak i kontinuálním způsobem (kapalné RAO se před cementací, v kontinuálně pracující kalcinační peci, zahustí do sucha při teplotě  $\leq 300^{\circ}\text{C}$ ; tento způsob se používá jen zřídka (pouze viz. např. mobilní čs. cementační linku MESA 1).

Vlastnosti solidifikátu (cementového kamene) jsou závislé na :

- chemickém složení RAO,
- hmotnostním poměru voda/cement (tj. tzv. vodní součinitel  $w = 0,40 - 0,80$ ; zpravidla se používá poměr cca 0,55),
- stupni plnění cementové matrice (množství fixovaných solí),
- typu použitého cementu:
  - dříve byl používán především portlandský cement,
  - nyní též vysokopecní cement, zednický cement, cementy s vysokým obsahem oxidu hlinitého a rychle tuhnoucí cementy,
- přísadách do cementu, které ovlivňují, např., odolnost vůči mrazu, zrychlují tuhnutí, zvyšují pevnost a životnost, snižují spotřebu vody, apod.

Z ekonomického hlediska : je důležitý stupeň plnění solidifikátu radioaktivním odpadem a změna původního objemu kapalných RAO - v případě:

- přímé cementace - stupeň plnění je cca 7 % a původní objem vzroste cca 1,5 krát;
- cementace kalcinátu
  - stupeň plnění je až 40 % (tj. včetně aditiv přidávaných do kalcinátoru s cílem získání granulovaného kalcinátu, např., oxidu křemičitého, síranu hlinitého),
  - objem solidifikátu je menší, než původní objem kapalných RAO,
  - je nutno používat rychle tuhnoucí cementy, aby nedošlo k narušení granulí.

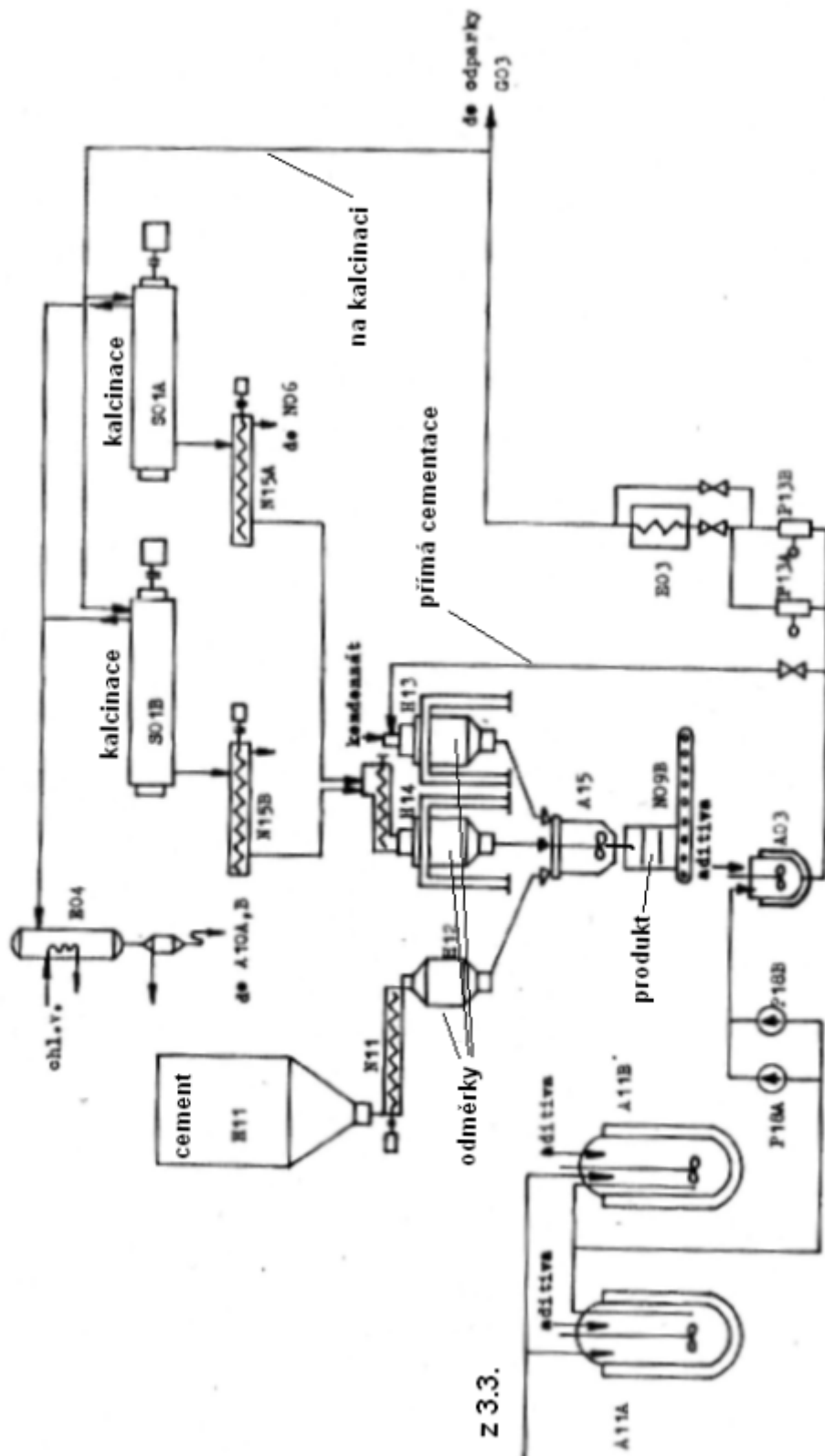
Úprava odpadů před cementací :

- kyselé odpady - neutralizovat a dále alkalizovat pomocí NaOH, příp.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na pH cca 10,5,
- rozpustné boráty a sírany převést na méně rozpustné Ca - soli pomocí  $\text{CaCl}_2$ , příp.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
- ionexy převést do  $\text{Ca}^{2+}$  - formy, nebo tepelně upravit (sušením, kalcinací); pro cementaci není vhodný portlandský cement samotný, avšak ve směsi s cca 90 % vysokopecní strusky.

Nové trendy :

- intenzifikace procesu míchání,
- konstrukce mobilních cementačních linek (v minulosti byla konstruována čs. mobilní linka MESA 1 s následujícími parametry: (i) pro přímou cementaci i cementaci kalcinátu, (ii) pro kapalné RAO s aktivitou  $\leq 10^7$  Bq/l, obsahující  $\leq 400$  g solí/l a  $\leq 130$  g boritanů/l, (iii) výkon 600 l/h kapalných RAO, příp. 90 l/h kalcinátu RAO),
- vývoj speciálních cementů pro odpady s vyššími obsahy boritanů.

Zjednodušené schéma cementace je znázorněno na Obr. 27.



Obr. 27

Zjednodušené schéma přímé cementace a cementace kalcinátů odpadů zahuštěných v rámci systému 3.3.

### 4.1.3. Bitumenace

Existují dva způsoby bitumenace (podobně jako v případě cementace) :

- a) Přímá bitumenace kapalných RAO.
- c) Bitumenace kalcinátu kapalných RAO, dále kalcinátu odpadních ionexů, event. popela získaného spálením odpadních ionexů, hořlavých pevných odpadů, apod.

V principu opět lze proces vést kontinuálním (za použití extrudéru, event. filmové odparky - používá se v JE v Dukovanech), příp. diskontinuálním způsobem.

#### Bitumen

- vysokomolekulární uhlovodík vznikající při rafinaci ropy, nebo kamenouhelného dehtu,
- v přírodě se nachází jako asfalt,
- průmyslově se vyrábějí tyto druhy:
  - přímo destilovaný bitumen (bod měknutí 34 - 65° C),
  - foukaný bitumen (b. měk. 70 - 140° C),
  - krakovaný bitumen (b. měk. 77 - 85° C),
  - vodné bitumenové emulze.

#### Výhody bitumenu :

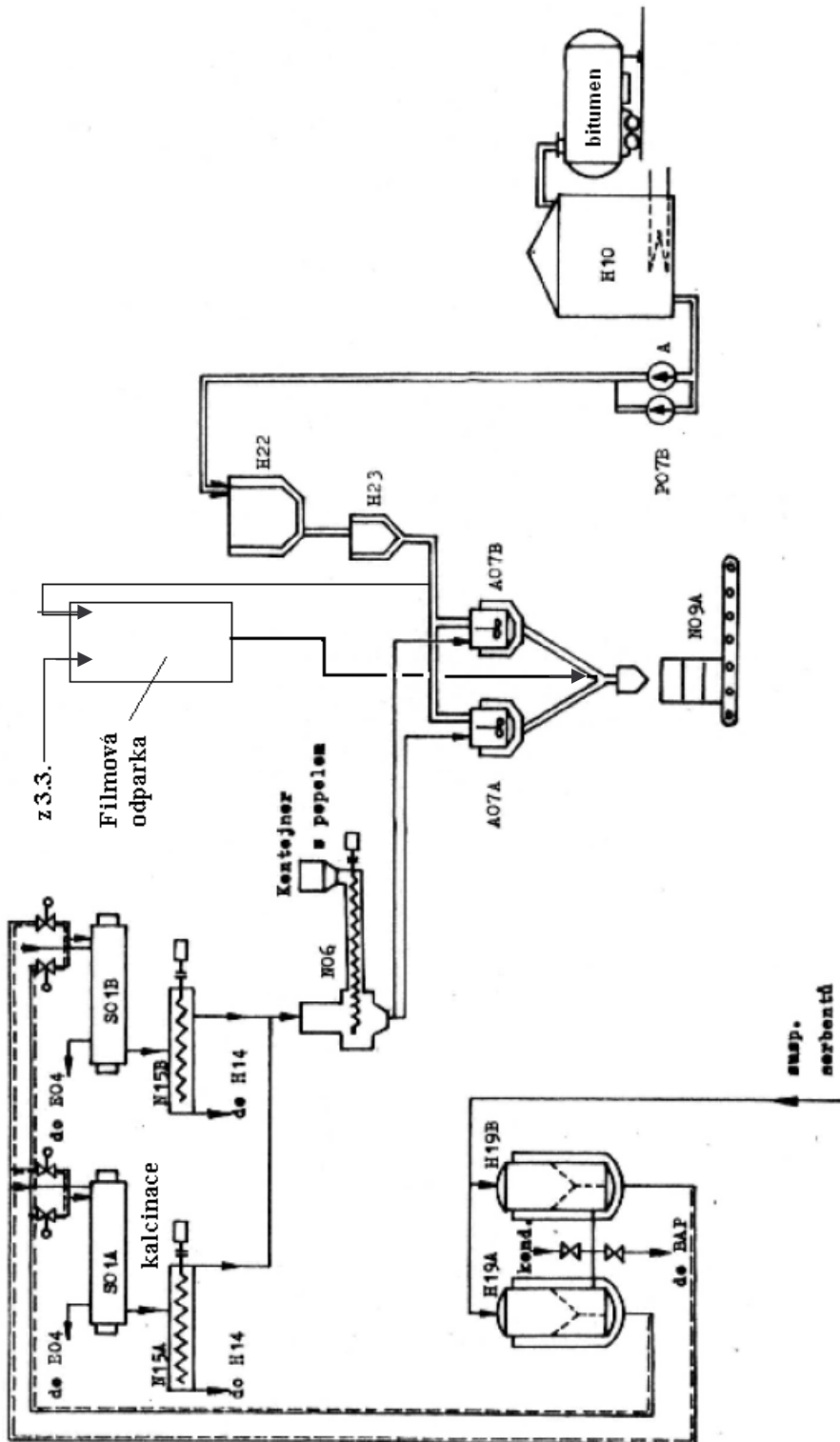
- nerozpustnost ve vodě,
- vysoká odolnost vůči vodě i vůči chemikáliím (kromě silných oxidačních činidel),
- biologická inertnost,
- vysoká plasticita a schopnost tlumit mechanické nárazy,
- vysoká inkorporační kapacita,
- relativně nízká cena a dostupnost v dostatečném množství.

#### Nevýhody bitumenu :

- malá tepelná odolnost,
- hořlavost,
- malá tepelná vodivost (možnost lokálního tavení),
- menší radiační stálost než u cementového kamene.

Stav v naší republice : bitumenace je základní technologií zpevňování RAO (zahuštěných kapalných RAO, ionexů, popela) v EDU, resp. i v ETE.

Zjednodušené schéma bitumenace kapalných RAO, odpadních ionexů a popela je znázorněno na Obr. 28.



Obr. 28

Zjednodušené schéma bitumenace kalcinovaných odpadních ionexů, popela a zahuštěných kapalných RAO (na filmové odparce)

#### 4.1.4. Vitrifikace

##### Princip :

- zahuštěné, příp. kalcinované RAO + fixační přísady se dávkuje do pece vyhřívané na teplotu 900 - 1150° C,
- po dané době se tavenina vypouští do kontejnerů, při jejichž chlazení se pokles teploty má pohybovat okolo 1° C/min (aby nedošlo k popraskání bloku taveniny),
- z 1 m<sup>3</sup> koncentráту (zahuštěných RAO) vznikne cca 200 kg solidifikátu (stupeň plnění je cca 45 %) o objemu cca 100 litrů,
- proces lze vést kontinuálním i diskontinuálním způsobem.

##### K fixaci se používají :

- skla fosfátová, borátová, silikátová,
- čedič,
- syntetické horniny (tzv. SYNROC).

##### Způsoby ohřevu a konstrukční materiály :

- indukční,
- odporový,
- přímý (využití Joulova tepla),
- žáruvzdorné oceli, inconel.

##### Výhody vitrifikace :

- velmi nízká loužitelnost solidifikátu (vitrifikátu)
  - vysoká hydrolytická stálost,
  - vysoká chemická a radiační odolnost,
  - vysoká tepelná stálost,
  - vysoká objemová redukce RAO,
  - nehořlavost,
- vhodné zvláště pro solidifikaci vysokoaktivních odpadů.

##### Nevýhody vitrifikace :

- značná energetická náročnost,
- citlivost na složení RAO,
- ekonomická náročnost.

## 4.2. Pevné odpady

##### Typy odpadů :

- kontaminované hadry, papíry, čisticí materiály, apod.,
- kontaminované ochranné pomůcky (oděvy, rukavice, boty, apod.),
- kontaminované konstrukční materiály, těsnící materiály, vyřazené součástky, apod.

! Vyhořelé jaderné palivo není klasifikováno jako pevný radioaktivní odpad !

##### Cíl úpravy pevných RAO :

- vyřídění dle způsobnosti k lisování a dle aktivity,
- zmenšení objemu aktivních odpadů před trvalým uložením,
- vyřídění neaktivní odpady ukládat zvláště.

#### Způsob úpravy pevných RAO :

- lisováním: odpady v pytlích jsou uloženy do sudů a lisovány přímo v sudu (dojde ke zmenšení objemu cca 5 krát),
- spalováním: pro látky organického charakteru je vyvíjena technologie spalování,
- solidifikace: radioaktivní popel, ionexy a práškové materiály obecně lze fixovat, např., do bitumenu (viz Obr. 28).

### 4.3. *Trvalé ukládání RAO*

Základní radiačně-hygienické kritérium pro uložení : upravený a trvale uložený odpad nesmí způsobit radiační zátěž jednotlivce z obyvatelstva vyšší než 10  $\mu\text{Sv/rok}$  (na libovolný orgán) a celkový úvazek obyvatelstva vyšší než 1  $\text{manSv/rok}$ .

#### Způsob zajištění :

- *předpoklad:* radionuklidy se mohou do životního prostředí z úložiště šířit pouze po zatopení úložiště vodou !
- *proto :*
  - fixační matrice je prvou bariérou proti úniku radioaktivních látek z úložiště,
  - druhou bariérou je obal solidifikátu (stěna sudu),
  - třetí bariérou je stěna a izolace úložiště (stavební bariéra, inženýrská bariéra),
  - další bariérou je hydrogeologické podloží se schopností více či méně vázat migrující kontaminanty.

#### Úložiště v EDU (v JE Dukovany):

- je tvořeno dvěma dvouřadami nadzemních železobetonových jímek s cca 20 cm silnou vrstvou litého asfaltopropylénbetonu,
- každá dvouřada má 2x28 jímek (rozměry jedné jímky: 6x18x5,5 m),
- solidifikované radioaktivní odpady jsou ve 200 litrových sudech (při převozu do úložiště jsou sudy ve speciálních kontejnerech),
- do jedné jímky lze uskladnit max. 1.800 sudů (skutečnost je dána výměrem o maximální povolené radioaktivitě),
- mezi plněním se daná jímka zakrývá pojízdným přístřeškem,
- po zaplnění je jímka zakryta panely, po zaplnění celé dvouřady se tato pokryje izolační vrstvou, zeminou a zatravní se.

Zjednodušené schéma úložiště v EDU je znázorněno na Obr. 29.





## 5. Korozní problematika

### 5.1. Úvod, definice

*Koroze je samovolně probíhající proces znehodnocování materiálu působením okolního prostředí.*

Ztráty způsobené korozí

- přímé ztráty společenské práce nutné na výrobu daného zařízení, dají se snadno odhadnout - náklady na materiál, energii, údržbu, opravy, zahrnují i náklady na protikorozní ochranu PK
- nepřímé - ztráty z omezení nebo zastavení výroby v důsledku poškození zařízení
- ostatní - výbuchy, obecné ohrožení, smrt

Příčinou jsou chemické reakce nebo děje fyzikálně chemické povahy, které určují rychlost koroze

- chemické a elektrochemické reakce (fotooxidace u plastů a pryží)
- difúzní procesy

Samovolný proběh - korozní soustava směřuje do méně uspořádaného stavu s menší Gibbsovou energií. Postata koroze je nevládnutelná, ale jde o snahu hledat taková opatření, která by průběh koroze co nejvíc zpomalila

Poznávání zákonitostí - teorie koroze (chemická, elektrochemická)

Praktické aplikace – korozní inženýrství

#### 5.1.1. Uskutečnitelnost koroze

Kritériem je velikost úbytku Gibbsovy energie  $\Delta G$  korozní reakce

$\Delta G$  závisí na koncentraci, příp. parciálním tlaku složek prostředí, na teplotě, lze ji počítat v závislosti na těchto parametrech a tak odhadnout pravděpodobnost koroze, případně stanovit podmínky, za kterých bude reakce probíhat

##### Elektrolyty

Při reakci kovů s elektrolyty dochází k oxidaci kovu a redukci některé složky korozního prostředí. Vodivost elektrolytu umožňuje, aby tyto reakce probíhaly na různých místech povrchu kovu. Dílčí elektrodové reakce mohou dosáhnout rovnováhy a jejich rovnovážný elektrodový potenciál  $E_r$  je s  $\Delta G$  reakce spojen vztahem:

$$-\Delta G/nF = E_r$$

kde  $n$  je počet vyměněných elektronů a  $F$  je Faradayův náboj.

Reakce se pší v redukčním směru (příjem elektronu)

Rovnovážný elektrodový potenciál  $E_r$  je dán Nernstovou rovnicí

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + RT/nF \ln a_{M^{n+}}$$

kde  $E_{M^{n+}/M}^0$  je standardní potenciál reakce a  $a_{M^{n+}}$  je aktivita iontů  $M^{n+}$ .

Celková reakce (potenciál je roven součtu dílčích potenciálů) je uskutečnitelná, je-li  $E > 0$

Koroze kovu, odpovídá reakci anodické oxidace, probíhá tehdy, obsahuje-li prostředí oxidační látku (schopnou redukce) a je-li redox potenciál této reakce vyšší než elektrodový potenciál kovu  $E_r$ .

Rozhodování o uskutečnitelnosti koroze pro mnohá prostředí usnadňují diagramy E/pH podle Pourbaixa.

### Plyny

Uskutečnitelnost se posuzuje ze závislosti  $\Delta G$ , na teplotě  $T$  reakce  $M + 1/2O_2 = MO$

(tlak kyslíku je větší než rozkladný tlak oxidu)

Pokud působí směs plynů ( $CO_2+CO$ ,  $H_2O+H_2$ ) rozhoduje parciální tlak kyslíku.

Plynné směsi se dělí na oxidační a redukční

Širší aplikaci chemické termodynamiky brání nedostatečná znalost termodynamických hodnot korozních produktů vznikajících ve složitých korozních prostředích

## 5.1.2. Rychlost koroze

### Elektrolyty

Stanovuje se experimentálně, jde o složitý heterogenní systém, rychlost je dána chemismem a přenosem hmoty

Faradayův zákon 
$$\frac{dm}{dt} = \frac{A M_r}{nF} j$$

kde  $dm$  je diferenciální změna hmotnosti vznikající (resp. zanikající) látky za čas reakce  $dt$ ,  $A$  je velikost povrchu elektrody,  $M_r$  je molární hmotnost látky,  $F$  Faradayova konstanta,  $n$  je počet elektronů vyměněných při jedné elementární reakci a  $j$  je okamžitá proudová hustota.

### Kov v roztoku svých iontů

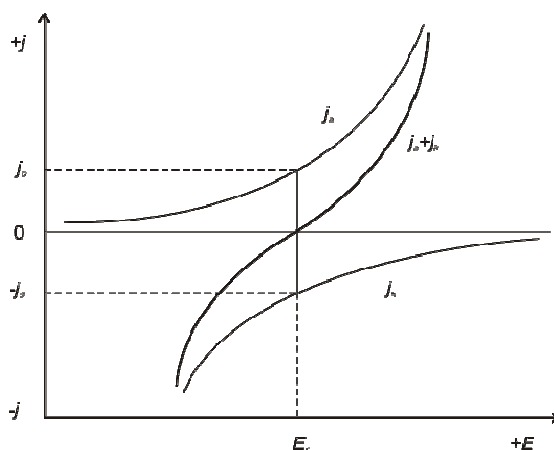


Ustaví se stacionární rovnováha (rovnovážný potenciál) - rychlost vzájemné výměny atomů a iontů je stejná

$$I_a = I_k = I_0$$

kde  $I_a$ ,  $I_k$ ,  $I_0$  jsou anodický, katodický a výměnný proud.

Za nerovnovážných podmínek se kov bude rozpouštět, budou-li od povrchu kovu odebírány kationy kovu.



Závislost proudové hustoty na potenciálu elektrody. Význam rovnovážného potenciálu elektrody

Na průběhu elektrochemické koroze se podílejí dva děje

- Vlastní elektrochemická reakce
- Přenos reagujících látek v prostředí

Omezení celkové rychlosti - přepětí aktivační a koncentrační

- **Aktivační přepětí** – brzdící moment dané reakce, závisí na vlastnostech kovu, prostředí a teplotě
- **Koncentrační přepětí** limitní difúzní proudová hustota
- Celková polarizace

### Korozní reakce

Stejný princip. Na povrchu kovu v elektrolytu se nemůže hromadit elektrický náboj.

Anodické a katodické proudy se rovnají.

Rovnovážný elektroodový potenciál se nazývá **korozním potenciálem**

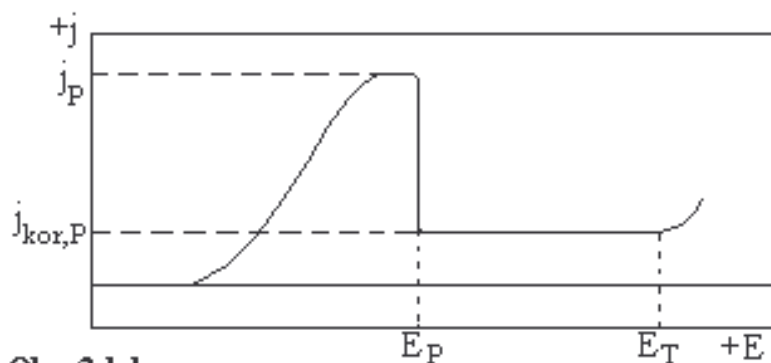
Katodickou reakci zajišťují látky odvádějící elektrony - **depolarizátory**

- Vodíková depolarizace  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$
- Kyslíková depolarizace v kyselém prostředí  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$
- Kyslíková depolarizace v neutrálním a alkal. prostředí  $\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
- Depolarizace spojená s redukcí kationtů  $\text{Me}^{3+} + \text{e} = \text{Me}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{2+} + 2\text{e} = \text{Me}$

O rychlosti koroze rozhoduje rozdíl mezi redox potenciálem prostředí a potenciálem kovu

### Pasivita

U některých kovů se při jistém pH nebo za přítomnosti některých anionů v roztoku tvoří nerozpustné korozní produkty, které brání dalšímu přenosu hmoty a elektronů – zpomalují reakci



Obr. 2.1.1.

Pasivita kovů - E<sub>p</sub> pasivační potenciál

O formě koroze bude rozhodovat redox potenciál prostředí, který závisí na pH, T, obsahu aniontů

Koroze pak bude probíhat v **aktivním, pasivním**, případně **transpasivním stavu**

### Druhy korozního napadení

- **Rovnoměrná koroze** – fyzikální a chemické podmínky jsou na celém povrchu stejné
- **Bodová koroze** vzniká při místním porušení pasivního stavu
- **Štěrbinová koroze** může být vyvolána nehomogenitou složení korozního prostředí na povrchu kovu
- **Mezikrystalová koroze** souvisí se zvýšenou aktivitou hranic zrn
- **Selektivní koroze** - vícefázové slitiny s různou aktivitou fází k danému prostředí nebo u tuhých roztoků s různou aktivitou kovů - fáze nebo složka je napadena přednostně
- **Koroze pod napětím, korozní únava**

## Plyny

Oxidace kovů kyslíkem



Orientační kritérium pro stabilitu oxidového filmu – poměr atomárního objemu kovu  $V_A$  ( $V_A = A.V/(m.N_A) = A/(\rho_A.N_A)$ ) a molárního objemu oxidu  $V_M$  ( $V_M = M.V/(m.N_A) = M/(\rho_M.N_A)$ )

$$P = V_A/V_M = M\rho_A/A\rho_M$$

kde  $A$  je molární hmotnost kovu,  $m$  je hmotnost kovu nebo oxidu,  $V$  je objem kovu nebo oxidu,  $\rho_A$ ,  $\rho_M$  je hustota kovu a oxidu a  $N_A$  je Avogadrova konstanta.

$P > 1$  pokrytí povrchu - ochrana

$P < 1$  částečné pokrytí povrchu - nedostatečná ochrana

$P \gg 1$  tlustá vrstva, pnutí

## Kinetika



Tvorba kationů na rozhraní kov-oxid  $M = M^{2+} + 2e$

Tvorba anionů na rozhraní oxid-kyslík  $1/2O_2 + 2e = O^{2-}$

Ionty se setkávají v oxidové vrstvě tam, kam proniknou v důsledku rychlosti své difúze

Zároveň musí být převáděny elektrony z rozhraní kov-oxid na rozhraní oxid-kyslík

Rychlost oxidace je dána nejpomalejším krokem

Difúze iontů vrstvou – parabolická závislost  $y^2 = k.t + c$

Nesouvislá vrstva nevytvářející difúzní překážku – lineární závislost  $y = k.t + c$

Velmi tenká vrstva – logaritmická závislost  $y = k.\log(c.t+a)$

Ojedinele i kubická závislost  $y^3 = k.t + c$

Většina kovů tvoří více oxidů, vzniká pak několik vrstev - Fe/FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>

Rychlost oxidace pak určuje vrstva s nejpomalejší difúzí iontů

Oxidace slitin je složitá, při nízkém obsahu legury oxidy tvoří tenké vrstvy. Při vyšším obsahu vznikají sloučeniny obou oxidů, případně oxid s vyšším oxidačním stupněm tvoří samostatnou vrstvu, ve které je rychlost difúze nižší.

Využívají se Al, Cr, Si jako legury zpomalující oxidaci

## Vodík

Může reagovat jak s kovy, tak s nekovovými složkami (karbidy, sulfidy, oxidy)

Vzniká metan – ochuzení o hlavní zpevňující složku ocelí - vyvolává tlak, vede až k trhlinám

Vznikající sulfan, příp. voda vykonávají tlak, který způsobuje mechanické porušení

## 5.2. Odhad intenzity koroze rozborem korozního prostředí

Reálná soustava – mnoho faktorů ovlivňujících korozi – model zahrnuje pouze nejdůležitější  
Systematiku lze založit podle korozního prostředí a konstrukčních materiálů (kovy, organické, anorganické, ..)

### 5.2.1. Vodné roztoky kyselin, zásad a solí

#### Kovové materiály

Základním kritériem je poměr redox potenciálu prostředí  $E_p$  a redox potenciálu kovu  $E_M$

Čím je  $E_{pr} > E_M$  tím ušlechtilější kovy budou v daném prostředí korodovat

$E_{pr}$  závisí na oxidační mohutnosti složek, která je dána poměrem koncentrace oxidační a redukční formy složky

Výsledek oxidačního působení záleží na tom, zda se  $E_M$  (korozní potenciál) ustaví v aktivní (velká rychlost, rovnoměrná koroze), metastabilní (nebezpečí bodové koroze), pasivní (malá rychlost, rovnoměrná koroze) nebo transpasivní (velká rychlost) oblasti.

Celková rychlost je ovlivněna katodickou depolarizací (závisí na koncentraci kyslíku,  $H^+$  iontů, iontů  $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}-Cu$ , teplotě, rychlosti proudění aj.)

- Aktivní stav

Hodnota výměnných proudů  $I_0$  roste v řadě

**Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Bi, Sn, Cd, Pb, Tl, Ag, Hg**

Rychlost rozpouštění roste s polarizací ( $E_{kor} > E_{rozp}$ ), s rostoucí hodnotou výměnného proudu, s klesajícím polarizačním odporem a s rostoucí teplotou. (Rozpustnost kyslíku ve vodě klesá s rostoucí teplotou, proto rychlost koroze do teploty 60-80°C roste, poté klesá)

- Pasivní stav

Pasivovatelné kovy – mají vysokou afinitu ke kyslíku, budou pasivovány v prostředí s vysokým redox potenciálem ( $E_p < E_{redox}$ )

Podle klesající pasivační schopnosti

**Ti, Al, Cr, Mo, Mg, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu**

Pasivitu silně narušují ionty **Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>**

- Transpasivní stav

Vysoká oxidační schopnost  $HNO_3$  za horka Odolávají pouze Cr, Mo

- Kovy ve vodivém styku - galvanická koroze

Ustaví se společný korozní potenciál – **korozní makročlánek**

Rychlost a forma koroze závisí na povaze kovů, prostředí, vodivosti, poměru ploch, aj.

Zamezení

- změnit poměr ploch
- izolovat kovy od sebe
- izolovat jeden kov od prostředí
- upravit prostředí
- upravit konstrukci
- katodická a anodická ochrana

- Rozdílná koncentrace nebo teplota elektrolytu na různých místech kovového povrchu -  
**Koncentrační korozní článěk, Štěrbinová koroze**

- Vliv aktivátorů (Cl<sup>-</sup>) – bodová koroze  
– roste s rostoucí koncentrací aktivátorů (Cl<sup>-</sup>), teplotou a kyselostí. Závisí na složení slitiny, odolné jsou Cr, Ni, Mo oceli)

- Vliv aktivity strukturních složek – selektivní koroze

- Vliv mechanických faktorů – korozní praskání, korozní únava

- Působení atomárního H v kovech – vodíkové praskání, zpuchýřování

- Vliv proudění – korozně erozní opotřebení

### **Plasty a pryže**

Základní mechanismy – difúze, bobtnání, chemické reakce (oxidace), reakce plniv

Mechanické napětí – korozní praskání

### **Anorganické materiály**

Rychlost koroze je dána především koncentrací H<sup>+</sup>, druhem a koncentrací anionů, teplotou, prouděním

## **5.2.2. Voda**

Velmi zředěný roztok elektrolytů, pH kolem 7, malá vodivost a aktivita

- **Kovy**

Kyslíková depolarizace, kovy se pokrývají vrstvou korozních produktů. Na rychlost působí tyto faktory, které ovlivňují kyslíkovou depolarizaci, přenos v roztoku, difúzi ve vrstvě.

Korozní odolnost se posuzuje podle možnosti tvorby korozních vrstev

Hydratované oxidy a CaCO<sub>3</sub>

Oxidové vrstvy, za vyšších teplot Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Odolnost vzrůstá s rostoucí tvrdostí vody

U měkkých vod (destilovaná, kondenzát, dešťová) rychlost koroze závisí na obsahu O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, solí a teplotě.

Mořská voda - Cl<sup>-</sup> jsou agresivní a narušují ochranné vrstvy. Uhličitanové vrstvy a vrstvy mikroorganismů snižují účinky Cl<sup>-</sup>. Provzdušnění vody má vliv na růst rychlosti koroze

Ochrana chemickou úpravou vody (zvýšit obsah HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, zvýšit pH, odkysličení, inhibitory) nebo katodickou ochranou (zdroj proudu, anoda)

- **Plasty**

Bobtnání, difúze, jsou závislé na teplotě.

Pro použití ve vodě jsou vhodné.

### 5.2.3. Půdy

Agresivita půd je rozdělena podle měrného odporu půdy (vlhkost, solnost, provzdušněnost). Podle redox potenciálu, pH, obsahu  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ , aj. – Tabulky.

- **Kovy**

Půdní elektrolyt, mechanismus elektrochemický. Půdy jsou různě agresivní. Na jednotlivých úsecích se mohou ustavovat různé korozní potenciály – **galvanická koroze** (makročlánek). Teplota stěn potrubí, provzdušnění půdy, úroveň spodních vod mohou rychlost koroze ovlivnit

Bludné proudy – tam, kde se používá stejnosměrný proud (doprava, elektrolýza)

Používá se katodická ochrana, u silně agresivních půd izolační vrstvy

- **Plasty**

Pouze jako ochranná bariéra pro kovy (asfalt, PE)

### 5.2.4. Atmosférická koroze

Faktory – srážky, relativní vlhkost a její kolísání, teplota a její kolísání, druh plynných, kapalných a pevných nečistot v atmosféře, sluneční záření a biologické činitele

Koroze závisí na vzniku vrstvy elektrolytu na povrchu kovu. Při teplotě  $0^\circ C$  se prakticky zastavuje. Zachová-li se nadkritická vlhkost, s rostoucí teplotou roste. Rychlost ovlivňuje obsah  $SO_2$ ,  $CO_2$  a  $Cl^-$ , v chemických provezech  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_2$ .

Výchozím zdrojem informací jsou klimatické údaje.

U předmětů uložených v budovách, případně obalech se hodnotí mikroklima.

- **Kovy**

Makroklimatické oblasti – podle obsahu  $SO_2$  a  $Cl^-$

- relativně čistá
- městská nebo přímořská
- průmyslová nebo přímořská
- průmyslová silně znečištěná nebo mořská

Ochrana během dopravy – dočasná – pasivátory, konzervace vosky, příp. snímacími laky

Dlouhodobá – kovové povlaky - metalizace, eloxové a galvanické povlaky.

- **Plasty**

Teplota urychluje rychlost difúze vody, vyluhování změkčovadel, oxidační degradaci, Zhoršují se mechanické vlastnosti

Sluneční záření - fotochemicky aktivovaná oxidace

Nečistoty různě, hlavně ozón

Mikrobiologie - hmota se stává živnou půdou pro mikroorganismy

### 5.2.5. Taveniny

Složitě, používají se hlavně kovové materiály.

- **Soli** – elektrochemické reakce, rychlost roste s oxidačním účinkem, obsahem  $O_2$  v tavenině. Fyzikální účinek difúze kovů do taveniny. Nejlépe odolává Ni a jeho slitiny ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) a austenitické oceli ( $NaNO_3$ )



- **Kovy** - fyzikální charakter, přímá rozpustnost konstrukčního materiálu, jeho difúze do taveniny, chemická charakter pouze obsahuje.li kov nečistoty

### 5.2.6. *Plyny s oxidačním či redukčním účinkem*

Viz kapitola 5.1.2.

### 5.2.7. *Organické kapaliny*

Agresivita prostředí závisí na skeletu organické látky, volba materiálu má empirický charakter

- **Kovy**

Uhlovodíky - u čistých minimální koroze, obsahují-li vodu obdobně jako v atmosféře, při oxidaci vzdušným kyslíkem vznikají peroxidy a kyseliny

Látky s kyselým vodíkem : -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -SH, -OH. Za nepřítomnosti vody reagují pouze s vysoce aktivními kovy (Mg, Al, Zn, Fe). Za přítomnosti vody a kyslíku (oxiduje se na vodu) reagují i ušlechtlejší kovy

- **Plasty**

Dle chemické povahy plastu a organické kapaliny. Obvykle se porušuje soudržnost makromolekul, bobtnání a rozpouštění.

## 5.3. Způsoby protikorozních ochran

Návrh protikorozní ochrany se provádí na základě poznání příčin koroze a znalostí vlastností protikorozních ochran

### 5.3.1. Zmenšení termodynamické nestability systému

- volba stabilnějšího materiálu nebo povlaku
- volba prostředí s menší aktivitou
- uvedení kovu na potenciál v oblasti imunity
- izolace

#### Konstrukční materiály

Kovové

Organické

- plasty pryže
- plastomery
- elastomery

Anorganické

- přírodní – grafit, azbest
- nepálené silikáty – beton – ne kyseliny, alkálie,  $\text{SO}_4^{2-}$
- pálené silikáty – cihly, šamot
- slinuté silikáty – kamenina, porcelán
- tavné – křemenné sklo, čedič
- vysokotavitelné – oxidy, kovokeramika

#### Úprava prostředí

- ovlivnění termodynamických podmínek – odstranění kyslíku (fyzikálně, chemicky – hydrazin)
- úprava složení inhibitory – alkálie snižují pH, anodické přispívají k tvorbě pasivních vrstev, katodické, organické adsorpční přispívají k tvorbě bariér

#### Změna elektroodového potenciálu

Katodická ochrana obětovanou anodou, vnějším proudem

### 5.3.2. Ovlivnění rychlosti průběhu reakcí

- úprava prostředí přidavkem látek vytvářejících fyzikálně chemické bariéry
- převedení kovu do pasivního stavu

Anodická ochrana - převedení kovu na potenciál, při kterém se vytváří pasivní vrstva

### 5.3.3. Povrchová úprava

Dle mechanismu

- vrstva funguje jako obětovaná anoda (katodická ochrana)
- lepší odolnost vrstvy – difúzní chromování, Al
- izolace povrchu – obklady
- lepší ochranné vlastnosti – fosfátování, eloxování
- inhibiční účinek

#### **Kovové povlaky**

Podle nanášení

- mechanicky – plátování, naválcování
- fyzikálně – kondenzací, difúzně, tuhnutím
- chemicky a elektrochemicky – galvanické pokovování (Sn, Ni, Cr), bezproudové nanášení (Cu, Ni, Co)
- organické povlaky - obklady z plastů a pryží, vrstvy z plastů a past, plastové povlaky, nátěry, vrstvy olejů, tuků a vosků
- anorganické – konverzní (fosfátování, chromátování, eloxování), oxidové povlaky
- smalty
- keramické povlaky
- vyzdívky

## O b s a h

Úvod.....	2
1. Chemický a radiochemický režim provozů.....	3
jaderné elektrárny.....	3
1.1. Přehled úpravárenských technologií.....	3
1.1.1. Základní technologie.....	3
1.1.2. Co technologie zajišťují.....	3
1.2. Principy úpravárenských technologií.....	4
1.2.1. Mechanické operace (separace fází).....	4
1.2.2. Fyzikálně-chemické, chemické a fyzikální operace.....	6
1.3. Radiochemické zvláštnosti některých provozů JE.....	29
1.4. Přehled úpravárenských provozů JE.....	31
2. Procesy úpravy neaktivních vod a kalů.....	32
2.1. Úprava přídavné vody (CHÚV = chemická úprava vody).....	32
2.2. Úprava chladicí vody.....	33
2.3. Blokovaná úprava kondenzátu.....	34
2.4. Neutralizace.....	35
2.5. Odvodňování kalů.....	35
2.6. Čistírna (splaškových) odpadních vod.....	36
3. Procesy úpravy radioaktivních vod.....	36
3.1. Kontinuální čištění chladiva PO.....	36
3.2. Čištění drenážních vod PO.....	39
3.3. Systémy čištění odpadních vod.....	40
3.4. Čištění vody bazénů pro skladování článků.....	41
s vyhořelým palivem.....	41
3.5. Čistící stanice odluhů a odkalů parogenerátoru.....	42
3.6. Systém čištění, skladování a doplňování bórového koncentrátu.....	43
3.7. Systém odsávání a čištění technologických odvodušnění.....	44
3.8. Čištění technologických odvodušnění nádrží.....	45
4. Zpracování radioaktivních odpadů.....	47
4.1. Kapalné odpady.....	47
4.1.1. Úvod.....	47
4.1.2. Cementace.....	48
4.1.3. Bitumenace.....	50
4.1.4. Vitifikace.....	52
4.2. Pevné odpady.....	52
4.3. Trvalé ukládání RAO.....	53
5. Korozní problematika.....	55
5.1. Úvod, definice.....	55
5.1.1. Uskutečnitelnost koroze.....	55
5.1.2. Rychlost koroze.....	56
5.2. Odhad intenzity koroze rozbořením korozního prostředí.....	59
5.2.1. Vodné roztoky kyselin, zásad a solí.....	59
5.2.2. Voda.....	60
5.2.3. Půdy.....	61
5.2.4. Atmosférická koroze.....	61
5.2.5. Taveniny.....	61
5.2.6. Plyny s oxidačním či redukčním účinkem.....	62
5.2.7. Organické kapaliny.....	62
5.3. Způsoby protikorozních ochran.....	63
5.3.1. Zmenšení termodynamické nestability systému.....	63
5.3.2. Ovlivnění rychlosti průběhu reakcí.....	63
5.3.3. Povrchová úprava.....	64