

Chemický režim reaktoru chlazeného nadkritickou vodou

Water chemistry for supercritical water-cooled reactor

Křečanová E., Zychová M., Kysela J.

Centrum výzkumu Řež, s.r.o.

E-mail: eliska.krecanova@cvrez.cz

Cílem tohoto článku je představit požadavky na chemický režim pro reaktor chlazený superkritickou vodou (SCWR = SuperCritical Water-cooled Reactor). V technologii reaktoru chlazeného nadkritickou vodou dochází k přeměně podkritické vody na nadkritickou (SCW = SuperCritical Water), s čímž je spojena proměna mnoha vlastností média. Vliv, který tyto změny budou mít na celý systém elektrárny, ještě není dostatečně prozkoumán. Jako chladivo pro jaderné bloky tak nadkritická voda vnáší do problematiky chemických režimů nová témata, kterými je potřeba se zabývat. Těmito tématy jsou především: vysoká korozní rychlost konstrukčních materiálů, precipitace rozpuštěných nečistot a korozních produktů na palivovém pokrytí, omezení přestupu tepla z paliva na médium a lokální přehřívání paliva, erozní poškození turbíny vlivem transportu aktivovaných korozních produktů, s tím související nárůst aktivity v celém primárním okruhu a ohrožení zaměstnanců elektrárny, radiolýza vody a rozpouštění organických látek, jejich reakce s heteroatomy, a tím způsobený vznik solných úsad. Z hlediska těchto rizik je velmi důležitá čistota chladiva. Předpoklad je, že chemický režim nadkritickou vodou chlazeného reaktoru bude vycházet z chemického režimu pro současné varné reaktory (BWRs = Boiling Water Reactors).

The aim of this article is to introduce the water chemistry requirements for Supercritical Water-cooled Reactor (SCWR). In the SCWR technology takes place a conversion of subcritical water into supercritical water (SCW). This conversion represents a change of many medium properties. The final effect of the changes on the power plants system is not enough explored yet. As a coolant of nuclear units, supercritical water brings in the issue of water chemistry new topics that need to be followed. These topics include: high corrosion rate of structural materials, precipitation of dissolved impurities and corrosion products on the fuel cladding, limitation of heat transfer from the fuel to the medium and local overheating of the fuel, erosion damage of the turbine due to the activated corrosion products transport, with this transport related increase of activity throughout the primary circuit representing a danger to staff power, the water radiolysis and dissolution of organic substances, their reaction with heteroatoms and thereby caused formation of salt deposits. From these risks point of view is very important the purity of the coolant. The assumption is that the water chemistry of SuperCritical Water-cooled Reactor will be based on the water chemistry of present Boiling Water Reactors (BWRs).

ÚVOD

Technologie chemického režimu pro reaktor chlazený nadkritickou vodou je velkou výzvou pro chemický a materiálový výzkum. Hlavními cíli jsou minimalizace transportu aktivních korozních produktů systémem a zajištění vysoké čistoty chladiva od aktivní zóny až po turbínu. Základem diskuzí o možném provedení jsou zkušenosti s tlakovodními (PWR) a varnými (BWR) reaktory. Vzhledem k vysokým tepelným tokům je kritickým místem pokrytí paliva.

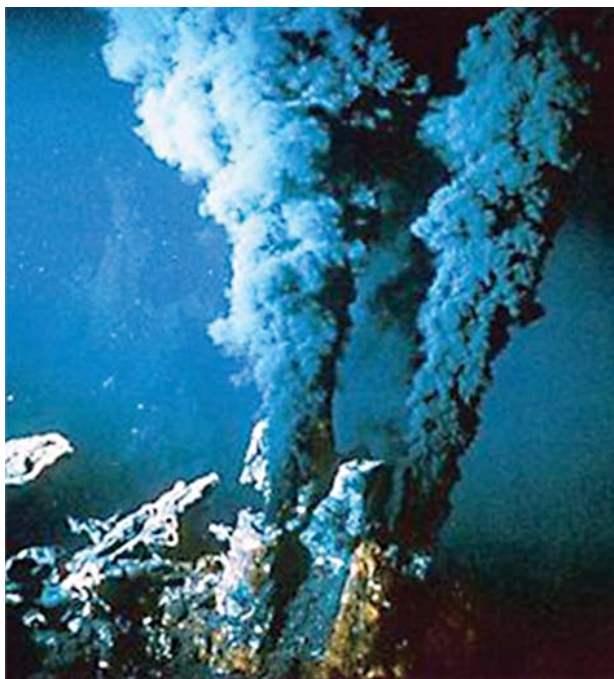
Při překročení kritického bodu nastává změna fyzikálně-chemických vlastností vody. Hustota, iontová rozpustnost, hodnota pH, korozní potenciál, apod. jsou naprosto odlišné na vstupu do aktivní zóny (AZ) a na výstupu z aktivní zóny. Významná je také radiolýza vody v aktivním kanále (AK). Předběžné studie naznačují

výrazně odlišné chování materiálů v podmínkách nadkritické vody v porovnání s tím, se kterým se setkáváme u běžných vodou chlazených reaktorů.

Nadkritická voda

Nadkritickou vodou je nazývána voda, která přesáhla kritický bod (374 °C, 22,05 MPa) a v energetice je již dnes využívána jako chladivo v klasických fosilních blocích [1]. Díky tomu může vývoj reaktoru chlazeného nadkritickou vodou čerpat z dlouholetých provozních zkušeností, což je jeho nespornou výhodou oproti ostatním systémům Generace IV. Nadkritická voda se také používá k odstraňování toxických odpadů, v syntéze nanočástic, kde je využívána rapidní změna jejích fyzikálně-chemických vlastností, nebo jako činidlo pro zkapalňování a zplyňování méně ušlechtilých paliv.

V přírodě se nadkritická voda vyskytuje v podmořských vulkánech, kde je splněn předpoklad dosažení jak potřebné teploty, tak tlaku (Obr. 1).



Obr. 1. „Black smoker“ – podmořský vulkán; přírodní zdroj nadkritické vody [2]

Fig. 1. „Black smoker“ - an submarine volcano; a natural source of supercritical water [2]

Fyzikálně-chemické vlastnosti nadkritické vody

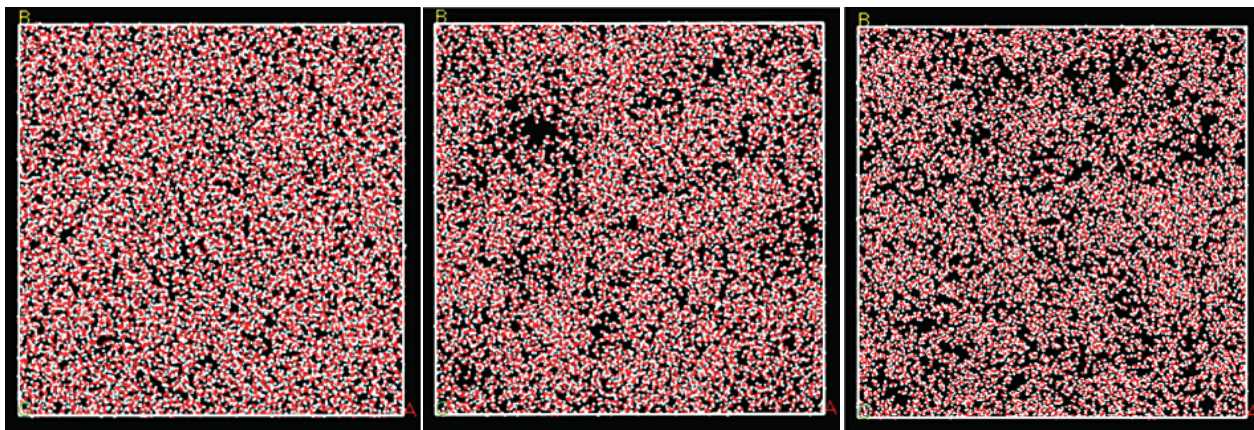
Charakteristické fyzikálně-chemické vlastnosti nadkritické vody jsou *hustota*, *rozpuštěnost iontových látek*, *měrná tepelná kapacita* a *korozní účinky*. Ve vodě

jsou dány přítomností vodíkových můstků. Při zvyšování teploty, kdy je přechodem do nadkritického stavu média předávána vysoká energie, dochází vlivem vibrace molekul k postupnému narovnávání molekuly vody a ztrátě dipólového momentu. Síťová struktura vodíkových můstků je postupně narušována a dochází ke vzniku klastrů molekul H_2O bez vzájemných interakcí (viz Obr. 2; červené body na obrázku reprezentují kyslík, bílé body reprezentují vodík; obrázek byl získán pomocí matematických simulací). Při teplotě 400 °C je síť vodíkových vazeb zcela rozbita. Vlivem popsáných procesů se z vody (= polárního rozpouštědla) stává rozpouštědlo nepolární s vysokou afinitou k organickým látkám. Právě vymizení vodíkové sítě je zodpovědné za dramatickou změnu fyzikálně-chemických vlastností vody v nadkritickém stavu [3, 4].

Voda se po překročení kritických podmínek stává hustým plynem, který si zachovává charakteristické vlastnosti plynu (zvláště transportní), ale i charakteristické vlastnosti kapaliny (např. hustota tohoto média je blíže právě kapalnému stavu). Superkritická voda je neomezeně mísitelná s plyny [1].

Hustota vody se mění v závislosti na teplotě a tlaku. Se zvyšující se teplotou a za spolupůsobení rozpadu vodíkových můstků hustota média klesá (Obr. 3). Se změnou hustoty velmi dobře korespondují změny dalších veličin [4].

Nadkritickou vodu rozdělujeme dle hustoty do dvou oblastí – vysokohustotní a nízkohustotní. Voda do cca. 400 °C (a při konstantním tlaku 25 MPa) se chová podobně jako voda při pokojové teplotě a označujeme ji jako vysokohustotní nadkritická voda (HDSCW = High Density SuperCritical Water). V tomto prostředí jsou upřednostňovány iontové reakce. V HDSCW jsou rozpustné jak iontové látky, tak plyny a organické látky. Po navýšení teploty (cca nad 400 °C) se voda dostane do tzv. nízkohustotní (LDSCW = Low Density Super

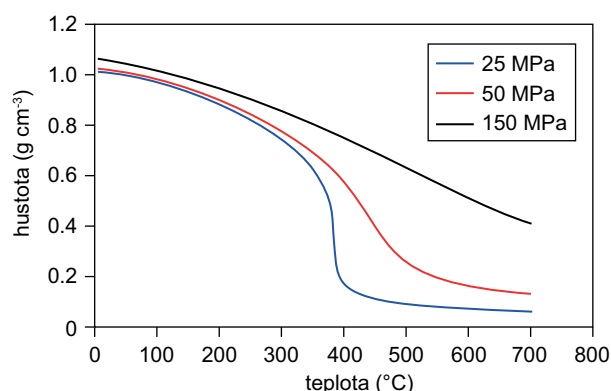


Obr. 2. Matematická simulace H-klustrů ve vodě za různé teploty a hustoty [3], červené body reprezentují kyslík, bílé body reprezentují vodík

Fig. 2. Mathematical simulation of the H-clusters in water at different temperatures and densities [3], red dots represent oxygen, white dots represent hydrogen

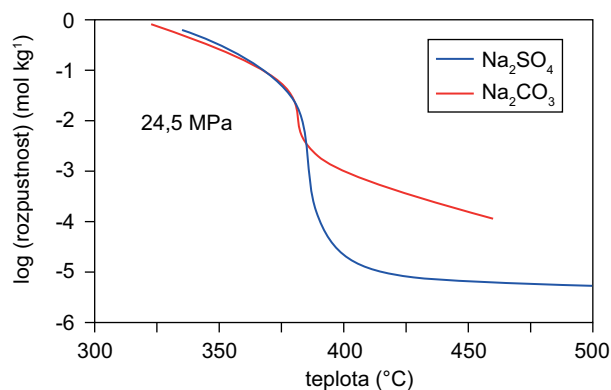
Critical Water) oblasti a její vlastnosti se začnou rapidně měnit (Obr. 4). Charakter závislosti pro fyzikálně-chemické veličiny se zcela obrátí (např. s teplotou obvykle rostoucí rozpustnost polárních látek začne v nízkohustotní nadkritické vodě prudce klesat), v tomto prostředí jsou upřednostňovány reakce radikálové. Z teorie ztráty **rozpustnosti iontových látek** plyne, že elektrochemická koroze, stejně jako všechny iontové reakce, jsou v tomto prostředí potlačovány. Chemické reakce probíhají radikálovým mechanismem. Při dalším zvyšování teploty dochází k přímé reakci kyslíku s materiálem [3, 5].

Klesající rozpustnost má velice nepříjemné důsledky především v energetických okruzích, neboť na teplosměnných plochách dochází k precipitaci anorganických látek, a tím zhoršování přenosu tepla mezi plochou a teplotnosným médiem. Tato situace může vyústit až v havárii celého systému. Vylučování pevných částic z roztoku a zhoršování tepelného přestupu není



Obr. 3. Proměna hustoty vody v závislosti na teplotě a tlaku [4]

Fig. 3. A transformation of water density depending on the temperature and pressure [4]



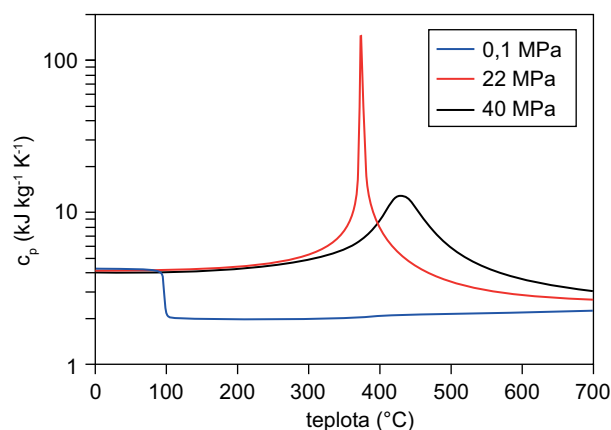
Obr. 4. Změna iontové rozpustnosti dvou látek v superkritické vodě v závislosti na teplotě [4]

Fig. 4. A change of two compounds ion solubility in supercritical water depending on the temperature [4]

jediným problémem spojeným s precipitací polárních látek (zejména anorganických solí). Některé zásadité soli mohou působit korozivně - chemicky či erozně. [1, 6]

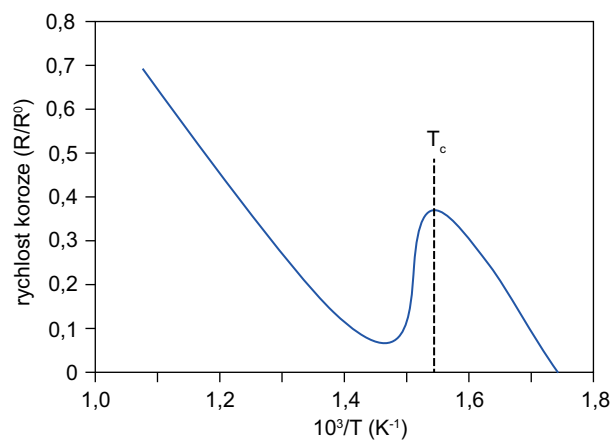
Vzhledem k tomu, že při fázové přeměně z vody podkritické na vodu nadkritickou je veškerá energie spotřebována na změnu skupenství, je v kritickém bodě **měrná tepelná kapacita C_p** teoreticky nekonečná (Obr. 5). Energie změny skupenství je tedy ztrátová [1].

Korozní rychlost konstrukčních materiálů roste přímo úměrně se zvyšující se teplotou vody. V kritickém bodě však dojde ke zvratu. Dojde k precipitaci korozních produktů a korozní rychlost prudce poklesne (Obr. 6). To může mít fatální dopad na bezpečnost provozu superkritickou vodou chlazeného reaktoru, jelikož vyprecipitované aktivní korozní produkty pak putují směrem k turbíně, a vynášejí tak aktivitu z reaktoru do primárního okruhu [6, 7].



Obr. 5. Měrná tepelná kapacita superkritické vody (C_p) v závislosti na teplotě [1]

Fig. 5. Specific heat capacity of supercritical water (C_p) in dependence on the temperature [1]



Obr. 6. Závislost relativní korozní rychlosti na teplotě [4]

Fig. 6. Dependence of the relative corrosion rate on temperature [4]

Širší využití nadkritické vody v průmyslu je v současné době znemožňováno především výběrem vhodného – korozně i mechanicky dostatečně odolného konstrukčního materiálu pro zařízení, která nadkritickou vodu používají.

Materiály zvažované pro realizaci reaktoru chlazeného nadkritickou vodou

Podmínky výběru a testování materiálů v nadkritické vodě jsou založeny na předpokládaných provozních podmínkách budoucího reaktoru chlazeného nadkritickou vodou (v evropských podmínkách HPLWR = High Performance Light Water Reactor). Předpokládá se, že teplota pokrytí paliva by mohla dosáhnout až 650 °C a kumulovaná dávka ozáření neutrony může být až 60 dpa (displacement per atom) [6].

Pro komponenty mimo aktivní zónu mohou být zkušenosti s chováním materiálů částečně převzaty z existujících fosilních elektráren chlazených nadkritickou vodou – používané materiály jsou buď feriticko-martenzitické, nebo austenitické korozivzdorné oceli [8].

Komponenty v aktivní zóně jsou namáhány jak velikými teplotními gradienty, tak mechanicky i radiačně, pročež je nutné se zaměřit na výzkum následujících vlastností a chování materiálu:

- rozměrová stabilita – radiační creep, swelling (= bobtnání);
- mechanické vlastnosti při stálém i cyklickém zatížení;
- odolnost vůči radiačnímu poškození – radiační zpevnění a křehnutí;

- odolnost vůči koroznímu praskání při působení napětí (SCC = stress corrosion cracking) včetně radiací stimulovanému koroznímu praskání (IASCC = irradiation assisted SCC);

- interakce nadkritické vody s pokrytím paliva kvůli výběru vhodné kombinace materiálu konstrukce, chladiva a paliva [9].

Skupiny materiálů, které jsou hlavním předmětem zájmu pro konstrukci aktivní zóny, jsou feriticko-martenzitické oceli, austenitické korozivzdorné oceli, niklové slitiny a ODS oceli (ODS = oxide-dispersion strengthened). Největší výzvou je v každém případě materiál pro pokrytí paliva, protože zirkoniové slitiny, používané v současných lehkovodních reaktorech (LWRs = Light Water Reactors), nemohou být použity pro jejich nízkou korozní odolnost v podmínkách reaktoru chlazeného nadkritickou vodou [9-12].

Požadavky kladené na vodní režim jaderných bloků chlazených nadkritickou vodou

Primární okruh reaktoru chlazeného nadkritickou vodou je jednookruhový systém, který je koncepčně podobný varnému reaktoru, vyjma toho, že v aktivní zóně reaktoru chlazeného nadkritickou vodou nedochází k varu. Při určení vhodného chemického režimu se proto z chemických podmínek ve varných reaktorech vychází v první řadě. Pro varný reaktor existují dva režimy: NWC (normal water chemistry = normální vodní/kyslíkový režim), který odpovídá čisté vodě s dávkováním 125 ppb kyslíku a HWC (hydrogen water chemistry = vodíkový

Tab. 1. Vodní režimy (AVT a OWT) používané v nadkritických elektrárnách [7] / Water chemistry used in supercritical power plants

Vodní režim	pH (25 °C)	Detaily
Amoniak + hydrazín	–	0,7-1 mg kg ⁻¹
	9,1-9,4	NH ₃ + N ₂ H ₄
	8,5-9,5	NH ₃
	9,1-9,6	–
	9,1	NH ₃ < 0,8 mg kg ⁻¹ - potlačení rozpouštění mědi
	> 9	NH ₃ nebo cyclohexylamin + hydrazín
Hydrazín	8-8,5	N ₂ H ₄ na 60-100 µg kg ⁻¹
	7,7	N ₂ H ₄ na 60-100 µg kg ⁻¹
Chelát + NH ₃ + N ₂ H ₄	–	80 µg kg ⁻¹ chelátu, 0,8 mg kg ⁻¹ amoniaku, 0,2 mg kg ⁻¹ hydrazínu
	–	Zvyšuje tepelnou vodivost úsad (železito-železnatých)
pH 7 s kyslíkem	–	50-200 µg kg ⁻¹ O ₂ , χ < 0.1 µS cm ⁻¹
	6,5-7,3	–
	–	Reakce Fe(OH) ₂ + O ₂ je pomalá ve srovnání s reakcí s H ₂ O ₂
	–	χ = < 0.15 µS cm ⁻¹ , 0.2-0.4 µg kg ⁻¹ O ₂ výstup kotle
Kombinace	8-8,5	N ₂ H ₄ + O ₂ ↔ NH ₃ , směs zároveň působí jako pufr, udržuje konstantní pH roztoku

režim) odpovídající dávkování 30-60 normálních mililitrů H_2 na kilogram vody [13]. Minimální koncentrace vodíku potřebná k potlačení radiolýzy je asi 10 normálních mililitrů H_2 na kilogram vody. Dle výsledků získaných při experimentech v podmínkách nadkritické vody je HWC režim vhodný spíše pro koncepty reaktoru chlazeného nadkritickou vodou pracující při nižších parametrech, jako např. evropský koncept reaktoru chlazeného nadkritickou vodou (HPLWR). Koncepty navržené pro vyšší teploty (jako kanadské nadkritické CANDU) budou pravděpodobně používat dávkování kyslíku, které je v této oblasti vhodnější [6, 7]. Vzhledem k vlastnostem nadkritické vody a přítomnosti ionizujícího záření v aktivní zóně bude pravděpodobně v budoucnu aplikovaný chemický režim, kromě dávkování plynů jako kyslík a vodík, založen také na dávkování dalších chemikálií jako např. amoniak. Vzhledem k tomu, že výsledné podmínky v primárním okruhu musí být vždy kompatibilní se všemi použitými materiály, bude určení konkrétních aditiv otázkou dlouhodobého výzkumu [1]. Tabulka 1 uvádí některé chemické režimy standardně používané ve fosilních superkritických elektrárnách. Tato vodní ošetření mohou být vhodná pro I.O. (primární okruh) reaktoru chlazeného nadkritickou vodou, ale musí být vzata v úvahu radiolýza [14].

Základním požadavkem, který musí splňovat potenciální vodní režim reaktoru chlazeného nadkritickou vodou, je nízká korozivnost kapaliny - jak v nadkritickém, tak v podkritickém stavu. Vzhledem k rapidní změně fyzikálně-chemických vlastností (zejména hustoty a schopnosti rozpouštět plyny a další chemické látky) je třeba zajistit dostatečné působení aditiv v obou typech prostředí. Po průchodu aktivní zónou přechází médium do nadkritického stavu a je neomezeně mísitelné s plyny a organickými látkami. Z tohoto důvodu se předpokládá, že k úpravě chemických podmínek v okruhu bude využito právě plynů. Po předání většiny tepla v turbíně a kondenzátoru klesají parametry do podkritického stavu, kde je rozpustnost plynu velice omezená. Při těchto podmínkách nabývá korozní rychlost v systému nejvyšších hodnot. Proto je třeba v této části zařízení zajistit ochranu materiálu jiným způsobem než dávkováním plynů. Parametry na vstupu do aktivní zóny odpovídají lehkovodnímu reaktoru, proto i chemický režim reaktoru chlazeného nadkritickou vodou bude vycházet z chemického režimu těchto zařízení. Do stanovení chemického režimu reaktoru chlazeného nadkritickou vodou je potřeba zapojit i výpočetní modely a kalkulace. V případě výzkumu reaktoru chlazeného nadkritickou vodou je ale velký nedostatek experimentálních dat, a tím pádem i validovaných výpočetních kódů. Intenzivní experimentální práce proto nepřinese pouze výsledky jako takové, ale také možnost právě validace výpočetních instrumentů [1].

Důležitým aspektem technologie chladiwa v jaderných elektrárnách je i snížení dávek ionizujícího záření

pro personál. V aktivní zóně dochází k aktivaci korozních produktů a při jejich uvolňování do okruhu by mohla být radioaktivita vynášena i mimo prostor kontejmentu. Proto další funkcí chemického režimu je i prevence nežádoucího zatížení personálu a zvýšení bezpečnosti provozu [1, 7].

Uvolňování a transport korozních produktů

Stejně jako v kterémkoliv jiném vodném prostředí, termodynamicky nestabilní kovové materiály i v nadkritické vodě reagují s médiem za vzniku korozních produktů. V optimálním případě vzniká na povrchu kovu stabilní ochranná vrstva tvořená nejčastěji oxidy, která brání dalšímu rozpouštění základního kovového materiálu. V opačném případě mohou korozní děje probíhat, a to několika mechanismy:

1. Lokální poškození

- a) Lokální koroze – vysoká teplota zvyšuje počet lokálních defektů a tendenci ochranné vrstvy přijímat aniony. Tento jev vede ke vzniku bodové koroze. Výskyt tohoto poškození je náhodný a nepředvídatelný.
- b) Mezikrystalová koroze – dalším typem lokálního poškození je koroze probíhající po hranicích zrn způsobená odlišným chemickým složením hranic zrn od zbytku zrna.
- c) Jednou z nejnebezpečnějších forem lokálního poškození je korozní praskání při působení napětí (SCC), které je důsledkem nevhodné kombinace mechanického namáhání, prostředí a typu materiálu, a projevuje se vznikem a růstem trhlin.

2. Plošná koroze

Další druh koroze, ke kterému dochází v superkritické vodě. Probíhá rovnoměrně na celém povrchu materiálu. K plošné korozi dochází, když žádná složka materiálu nemůže vytvořit ochrannou vrstvu nebo když je ochranná oxidická vrstva nestabilní. Bylo prokázáno, že u různých slitin a korozivzdorných ocelí bodová koroze přechází v plošnou, a to okolo tzv. inverzní teploty, která se obvykle pohybuje mezi 200 a 250 °C [15].

3. Erozní koroze

Koroze urychlená průtokem napájecí vody (FAC = Flow Accelerated Corrosion). Stabilitu ochranné vrstvy určují dva parametry – kinetika a rychlost rozpouštění. Je-li kinetická stabilita dostatečně vysoká, tvoří vrstva bariéru mezi kapalinou a kovovým materiálem a chrání kov před korozi. Nízká rychlost rozpouštění značí, že vrstva nemá tendenci se v prostředí rozpouštět [15]. Pokud těchto parametrů není dosaženo, konstrukční materiál nebo korozní produkty tvořící oxidickou vrstvu mohou přecházet do roztoku. Podmínky uvolňování

a transportu korozních produktů v systému reaktoru chlazeného nadkritickou vodou závisí na vlastnostech kapaliny, množství unášených částic a povrchu materiálu.

Základní rozdíl mezi současnými elektrárnami a elektrárnami se reaktorem chlazeným nadkritickou vodou spočívá v tom, že chladivo reaktoru chlazeného nadkritickou vodou nemění skupenství. Chladivo varného reaktoru mění svůj stav z kapalného na plynný. Chladivo reaktoru chlazeného nadkritickou vodou prodělá pouze změnu hustoty – z hustoty kapaliny na hustotu páry (od ~ 0.8 do 0.1 g cm^{-3}), ale skupenství se nezmění. Přechodem přes nadkritickou teplotu dojde pouze ke změně podkritických podmínek na nadkritické.

Pod kritickým bodem je voda schopna vyluhovat ionty kovů z oxidů a hydroxidů ochranné vrstvy [14]. Když teplota překročí kritický bod, vodíkové můstky se rozštěpí, což způsobí pokles dielektrické konstanty, změny v dynamické viskozitě a nárůst difúzního koeficientu vody. To vede ke změně povahy vody jako rozpouštědla – pokles dielektrické konstanty při přechodu přes kritický bod způsobuje zvýšení rozpustnosti organických sloučenin a pokles rozpustnosti sloučenin anorganických iontových – jinými slovy, voda získá větší afinitu k nepolárním látkám [16].

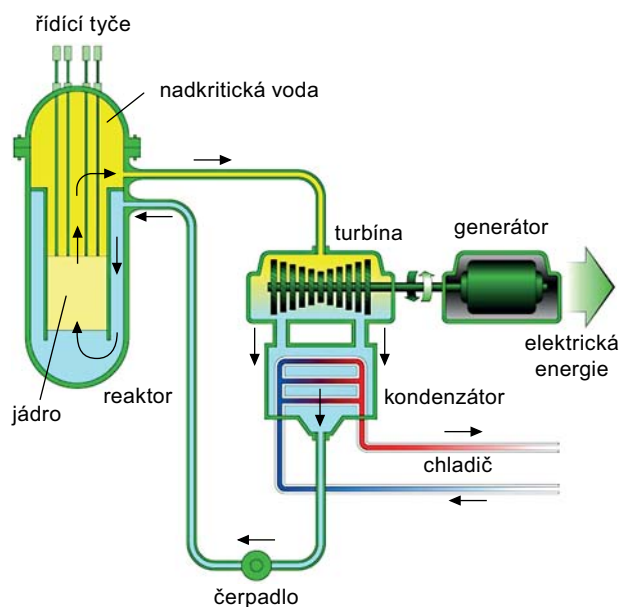
Schopnost rozpouštět ochrannou vrstvu je dále závislá na hustotě vody. Podkritická voda má vyšší hustotu, nadkritická voda má hustotu nižší. Charakter rozpouštědla je velmi důležitý pro pochopení procesu tvorby korozních produktů. Kovové ionty uvolněné v místech vysoké hustoty vody, kde rozpustnost oxidů mnoha kovů může být zvýšena, mohou být transportovány do oblastí s nízkou hustotou a precipitovat, což vede ke tvorbě úsad, a tím snížení účinnosti tepelného přenosu [17].

Obrázek 7 zobrazuje ilustrativní schéma konceptu reaktoru chlazeného nadkritickou vodou. Žlutá část reprezentuje oblast s nízkou hustotou vody a část modrá oblast s hustotou vysokou. Proces uvolňování a transportu korozních produktů je následující: Voda putuje z kondenzátoru. Cestou do aktivní zóny (v modré části diagramu, Obr. 7) dochází k rozpouštění korozních produktů a jiných nečistot. Když voda obsahující nečistoty doputuje k palivu, na něm se ohřívá na nadkritické parametry. Při tom dochází ke změně rozpustnosti iontových látek a nečistoty obsažené ve vodě precipitují na pokrytí. Tyto precipitáty pak blokují povrch pokrytí, komplikují přestup tepla a dochází k lokálnímu přehřívání paliva. Voda nadkritických parametrů obsahující určitou část vyprecipitovaných nečistot putuje dále k turbíně, na které nejenže tvoří úsady jako na pokrytí, ale mohou ji ohrozit také erozně [19].

Transport aktivovaných korozních produktů kromě ohrožování provozu elektrárny také zvyšuje radiační pozadí a dávku pracovníků při odstávce, což je další z faktorů, které je potřeba eliminovat. Korozní produkty, které se mohou koncentrovat v chladivu I.O., pocházejí většinou z nevhodně zvolených konstrukčních materiálů

a jiné nečistoty zase z neadekvátně připravené vody. Proto je nezbytná jak volba vhodných konstrukčních materiálů, tak zajištění dostatečně spolehlivého a efektivního čištění chladiva primárního okruhu [20]. V elektrárnách s reaktorem chlazeným nadkritickou vodou by měla být použita demineralizace kondenzátu a mechanická úprava napájecí vody pomocí vysokoteplotních filtrů [21]. Aby bylo zajištěno, že chemické podmínky splňují zadané požadavky, měla by být ověřována *vodivost, hodnota pH, koncentrace rozpuštěných iontů a redoxních látek* (zejména produkty radiolýzy, tj. H_2 a O_2) a *množství obsažených pevných částic* [20]. Hodnoty těchto parametrů by měly být dalším z aspektů pro výběr vhodného chemického režimu.

Jelikož optimální chemický režim není prozatím stanoven, dobrým prvním příkladem pro specifikaci chemického režimu reaktoru chlazeného nadkritickou vodou je upřesněný vodní režim evropského typu varného reaktoru. Dva parametry by měly být zváženy v první řadě, a jsou jimi již zmíněná *vodivost* a *obsah železa*. Ve všech evropských varných reaktorech je vodivost chladiva reaktoru nižší než $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ a obsah železa v chladivu reaktoru je asi 2 ppb. Dle návrhu, který učinil David Guzonas [20] pro vstup do aktivní zóny reaktoru chlazeného nadkritickou vodou, by mělo být dosaženo 0,5 ppb železa, aby se v aktivní zóně předešlo úsadám.



Obr. 7. Ilustrativní schéma konceptu reaktoru chlazeného nadkritickou vodou [18]; žlutá část reprezentuje oblast s nízkou hustotou vody a část modrá oblast s hustotou vysokou Fig. 7. An illustrative flowchart of the SuperCritical Water-cooled Reactor concept [18]; the yellow part represents the area with low water density and the blue part represents the area with high water density.

Přítomnost organických látek v okruzích reaktoru chlazeného nadkritickou vodou

V nadkritické vodě se může odehrávat také mnoho reakcí organických látek. Tyto reakce úzce souvisí s podmínkami v okruhu – obzvláště s tlakem a teplotou, protože tyto podmínky (jak již bylo zmíněno výše) určují stav vody, který udává její rozpouštěcí vlastnosti.

V podkritické oblasti dosahuje dielektrická konstanta svého maxima a podkritická voda je bohatý zdroj H^+ a OH^- iontů. Když teplota dosáhne kritického bodu, charakter rozpustnosti se změní. Vodíkové můstky se rozštěpí a reakční prostředí se změní na nepolární [3]. Rozdíly mezi fyzikálními vlastnostmi podkritické a nadkritické vody jsou zodpovědné za kompletně odlišný mechanismus organických reakcí. Voda v nadkritickém stavu má v organických reakcích funkci rozpouštědla, činidla a katalyzátoru [17]. V důsledku toho může v čisté nadkritické vodě probíhat mnoho druhů organických reakcí (štěpení/hydrolyza, eliminace, kondenzace, syntetické reakce a organokovové reakce [22]) a není snadné předpovědět, jak se organická sloučenina bude chovat v konkrétním systému.

Obsahuje-li médium oxidační činidlo (většinou O_2), organické sloučeniny kompletně zreagují jednofázovými reakcemi, jejichž produktem je CO_2 a H_2O , a jsou-li přítomny heteroatomy, přejdou do minerálních kyselin (HCl , H_2SO_4 , atp.). Tyto minerální kyseliny mohou reagovat s přítomnými kationty a tvořit soli, které mohou precipitovat z roztoku a komplikovat provoz reaktoru [23]. Proto je přítomnost organických sloučenin v superkritické vodě nežádoucí.

ZÁVĚR

Jedním z hlavních problémů nadkritického jaderného bloku je určení vhodných konstrukčních materiálů a chemického režimu. Vodní režim budoucích reaktorů se nadkritickým vodním chladivem představuje výzvu z hlediska kompatibility média s materiály v aktivní zóně a radiační bezpečnosti budoucích jaderných elektráren. Vodní režim musí zajišťovat integritu konstrukčních materiálů a minimalizovat transport korozních produktů z aktivní zóny do primárního okruhu, aby se zamezilo vynášení aktivity z prostoru kontejmentu. Nejkritičtějšími vstupními podmínkami pro specifikaci vodního režimu jsou teploty v primárním okruhu. V případě reaktoru chlazeného nadkritickou vodou hraje nejvýznamnější roli velký teplotní gradient v aktivní zóně.

Optimální chemický režim představuje:

- omezené uvolňování, transport a usazování korozních produktů,
- omezenou erozní korozi,
- snížené náklady na údržbu.

Zajištění snížení korozní rychlosti v okruhu na přijatelnou míru má za následek:

- vyšší životnost zařízení,
- potlačení kontaminace primárního okruhu mimo aktivní zónu,
- snížení dávky radiace pro obsluhu,
- zamezení poruch odvodu tepla z paliva,
- potlačení radiolýzy vody,
- snížení provozních nákladů.

Výzkum pro skupinu reaktorů IV. generace, do které patří i reaktor chlazený nadkritickou vodou, je stále na začátku. Cesta k nalezení vhodných konstrukčních materiálů a chemického režimu bude tedy ještě dlouhá. Jisté je, že chemický režim musí zajišťovat vhodné chemické podmínky ve všech částech primárního okruhu a dávkování vodíku k potlačení radiolýzy vody.

Chemický režim pro reaktory chlazené nadkritickou vodou bude pravděpodobně kombinací režimu pro fosilní nadkritické a současné jaderné bloky. S ohledem na vlastnosti nadkritické vody bude nejspíše založen na dávkování látek jako je vodík, kyslík, dusík, amoniak nebo hydrazin.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který je realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF), a projektu PRAMEK č. TA02021406.

LITERATURA

1. Zychová M., Růžicková M., Macák J. Vlastnosti a použití superkritické vody. *Chemické listy*, **2013**, 107, 126-135.
2. CoopEUs - Ocean observatories, <http://www.coopeus.eu>.
3. Guzonas D.A., Cook W.G. Cycle chemistry and its effect on materials in a supercritical water-cooled reactor: A synthesis of current understanding. *Corrosion Science*, **2012**, 65, 48-66.
4. Guzonas, D., Materials and Chemistry for a Supercritical Water-cooled Reactor. *5th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors*. **2011**, Vancouver, Canada.
5. Eliaz N., Mitton D. B., Latanision R. M. Review of Materials Issues in Supercritical Water Oxidation Systems and the Need for corrosion control. **2003**, 56(3): p. 10.
6. Kysela J., Zychová M. Water Coolant Technology for SCWR. *ISSCWR-5*, **2011**, Vancouver, Canada.
7. Guzonas D., Tremaine P., Brosseau F. Predicting Activity Transport in a Supercritical Water Cooled Pressure Tube Reactor. *ISSCWR-4*, **2009**, Heidelberg, Germany, p. 10.
8. Starflinger J., Schulenberg T., Marsault P., Bittermann D., Maraczy C., Laurien E., Lycklama J.A., Anglart H., Aksan N., Růžicková M., Heikinheimo L. Paper 714. *ICAPP*,

- 2008, Nice, France.
9. Heikinheimo L., Aaltonen P., Toivonen A. in *Energy Materials*, **2007**, p. 72.
 10. Teyssyre S., McKinley J., Jiao G., Was G. S. in *SCWR Information Exchange Meeting*, **2004**, Washington DC, USA.
 11. Zhang, L. Material Requirements for SCWRs. *3rd Courses on Science and Technology of SCWRs*, **2013**, Shanghai, China.
 12. Zhang, L. Water Chemistry and Corrosion of SCWR Candidate Materials. *3rd Courses on Science and Technology of SCWRs*. **2013**, Shanghai, China.
 13. Penttillä S., Toivonen A., Heikinheimo L., Novotný R. Paper 8163. *ICAPP*, **2008**, Anaheim, CA USA.
 14. Guzonas D., Tremaine P., Brosseau F. Paper No. 67. *4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors*, **2009**, Heidelberg, Germany.
 15. Kritzer, P., Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2004**, 29, 1-29.
 16. Galkin A.A., Lunin V.V. Russ. Chem. Rev., **2005**, 74(21).
 17. Li J., Guzonas D., Zheng W., Wills J., Dole H., Michel J., Woo O.T. Paper No. 56. *4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors*, **2009**, Heidelberg, Germany.
 18. GIF (Generation IV International Forum), www.gen-4.org.
 19. Burill, K.A. *Chemistry of Nuclear Reactor Systems* 8. **2000**, BNES.
 20. Guzonas, D.A., *NPC 2010*, **2010**, Quebec, Canada.
 21. Yurmanov V.A., Belous V.N., Vasina V.N., Yurmanov E.V. *NPC 2010*, **2010**, Quebec, Canada.
 22. Sisikin M., Katritzky A.R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2000**, 54, 193 – 214.
 23. Kritzer P., Dinjus E. *Chemical Engineering Journal*, **2001**, 83, 207 – 214.
-