

Rychlost koroze a tvorba nánosů v okruhu cirkulačních chladicích vod jaderné elektrárny

Hana Czerneková

Bakalářská práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Hana Czerneková**
Osobní číslo: **T21366**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Rychlost koroze a tvorba nánosů v okruhu cirkulačních chladících vod jaderné elektrárny**

Zásady pro vypracování

- 1) Literární rešerše
- 2) Statistické zpracování reálných dat z provozu JEDU
- 3) Vyhodnocení a interpretace získaných výsledků analýzy dat
- 4) Zhodnocení získaných informací ve formě bakalářské práce

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- [1] ZHANG , Tong et al., 2022. Microstructural Characterization of the Corrosion Product Deposit in the Flow-Accelerated Region in High-Temperature Water. Crystals 12, 749. DOI 10.3390/cryst12050749
- [2] International Atomic Energy Agency, 2008. Water Chemistry of WWER Nuclear Power Plants. Nuclear Energy Reports, 3867-3874. DOI 10.1039/D2AY01137A.
- [3] Hübner, Petr. Úprava vody v energetice. Technická 5, Praha 6, 2015. 528 s. ISBN 978-80-7080-873-3
- [4] Další vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **17. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 6. února 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORKY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studentky:

.....
podpis studentky

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce se zabývá problematikou koroze a tvorbou usazenin v okruzích cirkulačních chladicích vod Jaderné elektrárny Dukovany. Korozní procesy představují pro elektrárny značné riziko, jak z hlediska běžného provozu, tak i v kontextu jaderné bezpečnosti. Hlavním cílem práce je posoudit, zda je rychlost koroze a tvorba úsad v potrubí cirkulačních chladicích vod uniformní, nebo dochází k jejich postupnému nárůstu či úbytku. Data pro vyhodnocování jsou získána z gravimetrické analýzy korozních kuponů, které materiálově odpovídají konstrukčním materiálům potrubí cirkulačních chladicích vod.

Klíčová slova: Gravimetrie; korozní kupony; cirkulační chladicí vody

ABSTRACT

The presented bachelor thesis deals with the problem of corrosion and formation of deposits in the circuits of cooling water circuits of the Dukovany Nuclear Power Plant. Corrosion processes represent a significant risk for power plants, both in terms of normal operation and in the context of nuclear safety. The main objective of the work is to assess whether the corrosion rate and the formation of deposits in the cooling water circulation lines is uniform or whether there is a gradual increase or decrease. The data for the evaluation are obtained from gravimetric analysis of the corrosion coupons, which materially correspond to the construction materials of the circulating cooling water pipelines.

Keywords: gravimetry; corrosion coupons; circulating cooling water

Touto cestou bych chtěla poděkovat všem, kteří mi byli oporou během celého studia a při psaní této bakalářské práce. Poděkování bych ráda věnovala zvláště mému vedoucímu práce, Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph.D., za jeho cenné rady, trpělivost a odborné vedení.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

Úvod	9
I. TEORETICKÁ ČÁST	10
1 Okruh cirkulačních chladicích vod	11
1.1 Zdroj surové vody pro okruh cirkulačních chladicích vod JE	11
1.2 Princip chladicího okruhu.....	12
1.3 Chladicí věže.....	12
1.4 Řízení chemického režimu	12
1.4.1 Chemický režim chladicích vod	13
1.4.2 Aplikace přípravku Algiflash.....	13
1.4.3 Dávkování stabilizátoru	14
1.4.4 Dávkování PURATE k eliminaci slávičky mnohotvárné	15
1.4.5 Hodnocení kvality chladicí vody	15
2 Koroze Materiálů	17
2.1 Materiály použité v okruhu chladicích vod	17
2.1.1 Uhlíková ocel	17
2.1.2 Korozivzdorná ocel	17
2.2 Látky přírodní vody ovlivňující korozi oceli	18
2.2.1 Vliv čpavku.....	18
2.2.2 Vliv rozpuštěných látek	19
2.2.3 Vliv rozpuštěných plynů	19
2.2.4 Vliv hydrogenuhličitanových a vápenatých iontů	19
2.2.5 Vliv síranů a chloridů	20
2.2.6 Vliv mikroorganismů a biologické činnosti.....	20
2.2.7 Vliv proudění	21
2.3 Pasivace povrchu kovu	21
2.4 Druhy koroze.....	21
2.4.1 Rovnoměrná koroze	22
2.4.2 Nerovnoměrná koroze.....	22
2.4.3 Erozní koroze	24
2.5 Metody protikorozi ochrany.....	24
2.5.1 Úprava chemického režimu	25

2.6	Metody sledování koroze.....	25
II. PRAKTICKÁ ČÁST		27
3	Měření korozních účinků chladicích vod metodou korozních kuponů	28
3.1	Princip měření.....	28
3.2	Použité chemikálie	30
3.3	Příprava korozního kuponu.....	30
3.4	Výměna korozního kuponu.....	31
3.5	Vyhodnocení exponovaného kuponu	32
3.6	Očištění korozních kuponů pro analýzu.....	32
4	Výsledky.....	34
4.1	Rychlost koroze a množství úsad v okruzích chladicích vod	34
4.2	Rychlost koroze a množství úsad v surové vodě	37
4.3	Další parametry.....	38
5	Diskuse	40
Závěr		44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		45
seznam OBRÁZKŮ.....		50
seznam TABULEK		52
seznam PŘÍLOH		53
PŘÍLOHA P I: Hmotnost úsad a rychlost koroze		54
PŘÍLOHA P II: Výsledky analýz z očištěných kuponů CA metodou ICP-OES včetně grafické korelace		57
PŘÍLOHA P III: Porovnání rychlosti koroze a hmotnosti úsad mezi chladicími okruhy 0CH a 7CHv u obou typů materiálů		60
PŘÍLOHA P IV: Grafy korelace		62

ÚVOD

Technologické provozy, jako jsou jaderné elektrárny, využívají cirkulační chladicí okruhy k odvádění odpadního tepla z výrobních zařízení. Toto teplo je generováno během procesu výroby energie, kdy se mechanická energie parní turbíny mění na energii elektrickou. Kvalita cirkulační chladicí vody je zásadní pro bezpečný a efektivní provoz těchto systémů, proto je důležité zajistit její dostatečný průtok v technologii včetně pravidelného monitorování a udržování její kvality. Voda je pro tyto účely odebírána z různých zdrojů, kterými mohou být jednak zdroje přírodní, ale i umělé jako jsou vodní nádrže. Vodní nádrž je hlavním zdrojem vody i pro Jadernou elektrárnu Dukovany, které je v textu věnovaná největší pozornost.

V rešeršní části je zmíněna důležitost chemického režimu cirkulačních chladicích vod v terciárních technologických okruzích jaderných elektráren. Chemický režim je zásadní pro správnou funkci těchto systémů, protože pomáhá zajistit maximální účinnost technologického procesu, minimalizuje poškození materiálu a udržuje přijatelné provozní náklady.

Následující část je věnovaná korozi, která je nevyhnutelným problémem a ovlivňuje všechny materiály, s nimiž přicházíme do styku. Práce se zaměřuje na charakteristiku korozních procesů, zejména v kontextu jaderných elektráren. Koroze se týká i uhlíkové a korozivzdorné oceli, dva typy materiálů, které jsou používány v okruhu cirkulačních chladicích vod. Hlavním problémem jsou zde především látky obsažené v přírodní (surové) vodě, která je používána v chladicích okruzích. Příkladem je čpavek, rozpuštěné látky, rozpuštěné plyny nebo hydrogenuhličitanové a vápenaté ionty. Každá z těchto látek má na korozi oceli specifický vliv.

Neméně důležitá je zmínka o pasivaci, která chrání povrch kovu před korozi a degradací a je zvláště důležitá pro kovy, které jsou pasivace schopné. Kapitola také zkoumá různé druhy koroze, včetně rovnoměrné a nerovnoměrné koroze, a jak tyto formy koroze kovu ovlivňují. Ačkoli se korozi nelze zcela vyhnout, existuje řada způsobů, které mohou její dopady výrazně omezit. Proto byly zmíněny různé metody protikorozní ochrany, které pomáhají minimalizovat korozní poškození a prodlužují tak životnost materiálů.

Praktická část pak zkoumá dílčí výzvy spojené s udržováním optimálního chemického režimu, především vylučování minerálních solí, resp. inkrustační účinky vod a jejich potenciální dopad na kvalitu vody a provoz zařízení. Zvláštní pozornost je věnována vlivu surové vody z vodního díla Dalešice na chemický režim a významu správného zahuštění vody pro udržení efektivního výrobního procesu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OKRUH CIRKULAČNÍCH CHLADICÍCH VOD

Cirkulační systémy technologických provozů zajišťují ochlazování vlastních výrobních zařízení. Jedná se o soubor technologických a stavebních částí sloužící k odvodu odpadního tepla ze zdroje do okolí. Okruh cirkulačních chladicích vod (CCHV) odebírá teplo z kondenzátorů, kde kondenzuje pára z parních turbín. Díky této páře a vysokému tlaku se roztáčí parní turbína napojená na generátor. Tímto způsobem se v turbíně mění mechanická energie na energii elektrickou. Systém cirkulační chladicí vody je typ systému zásobování vodou navržený pro účely chlazení a recirkulace, který zahrnuje otevřenou i uzavřenou konfiguraci a má poměrně nízké požadavky na kvalitu vody. Povaha chladicích systémů předpokládá dva základní problémy, jedním z nich je rozpouštění CO_2 a druhým je teplota, která umožňuje růst biofilmu. [1]

V okruhu cirkulační chladicí vody vede nepřetržitá cirkulace vody a přidávání doplňkové vody ke stálému pronikání CO_2 . V důsledku toho se CO_2 v cirkulující chladicí vodě rozpouští a způsobuje tvorbu kyseliny uhličitě. Kyselina uhličitá dále reaguje s vodou za vzniku hydrogenuhličitanu a vodíkových iontů. Tyto reakce mají za následek snížení pH cirkulující chladicí vody. Když pH dosáhne kritické úrovně, ochranná oxidová vrstva na kovovém povrchu se naruší a způsobí obnažení podkladového kovu. Ten má vzhledem ke svému stavu následně možnost reagovat s ionty, molekulami a kyslíkem přítomným v cirkulující chladicí vodě. Zmíněné probíhající děje na kovovém povrchu jsou jedním z činitelů koroze i poškození materiálů. [1]

V systému cirkulační chladicí vody jaderné elektrárny se teplota cirkulační vody typicky udržuje mezi $10\text{ }^\circ\text{C}$ až $40\text{ }^\circ\text{C}$. Tento optimální teplotní rozsah podporuje tvorbu biofilmu, který ulpívá na potrubí chladicí vody a také má nepříznivé účinky na integritu potrubí. [2]

1.1 Zdroj surové vody pro okruh cirkulačních chladicích vod JE

Vodní zdroje používané pro energetický průmysl mohou být přírodní nebo umělé. Přírodní zdroje, které se k takovému účelu využívají, jsou zejména povrchové vody, často řeky, jezera nebo moře. [3]

Na bezpečný provoz jaderné elektrárny z hlediska zajištění správného technologického režimu chladicích vod má vliv několik faktorů. Nezbytnou podmínkou provozu je právě dostatečný průtok vody v technologii. Jaderná elektrárna Dukovany je zásobovaná vodou z vodního díla Dalešice, které bylo vybudované na řece Jihlavě. Voda je odtud čerpána čerpadly chladicí vody z čerpací stanice surové vody do gravitačního vodojemu, který je určen k akumulaci surové vody (SV). Vodní dílo (VD) Dalešice je nejen zdrojem surové vody pro potřeby elektrárny, ale je také přečerpávací vodní elektrárnou. Oblast současného VD byla zcela proměněná pro potřeby elektrárny. Údolí bylo přehrazeno sypanou hrází a rozdělilo VD Dalešice na horní akumuláční nádrž a dolní vyrovnávací nádrž s železobetonovou hrází. Největší část odebírané vody se používá pro doplňování chladicích okruhů a menší podíl pro výrobu demivody. Množství vody, které se přivádí do elektrárny, je ovlivňováno zejména zahušťováním přes chladicí věže. Zahušťování způsobené výparem vody závisí na ročním období a na produkované výrobě elektrické energie v jaderné

elektrárně. Celkově se ročně spotřebuje přibližně 50 milionů m³ surové vody přiváděné z vodního díla Dalešice-Mohelno. [3, 4]

1.2 Princip chladicího okruhu

Podle způsobu chlazení se okruhy rozdělují na uzavřené, průtočné a otevřené okruhy s odparem, které jsou velmi účinné a často používané. Vysoká účinnost chlazení otevřených okruhů, je z velké části dána přirozeným odparem vody. Princip chlazení s odparem, našel uplatnění mimo jiné i ve velkých elektrárenských provozech. V jaderných elektrárnách chladicí vody odvádějí teplo z kondenzátorů a předávají ho do atmosféry s využitím chladicích věží. Efektivní přestup tepla je v jaderných elektrárnách další důležitou podmínkou bezpečného provozu. [1]

V chladicích věžích se z důvodu odparu voda zahušťuje a tím se zvyšuje koncentrace solí rozpuštěných ve vodě. Aby se udržela potřebná kvalita cirkulační chladicí vody (CCHV) musí se provádět vodovýměna, kdy se zahuštěná část vody odvádí ve formě tzv. odluhu a na druhé straně se musí okruh doplňovat o ztráty odparem a odluhem vstupní vodou přes okruh technické vody důležité (TVD) a technické vody nedůležité (TVN). Okruhy TVD zajišťují odvod tepla ze spotřebičů elektrárny, které jsou důležité z hlediska jaderné bezpečnosti a TVN ze spotřebičů nedůležitých z hlediska jaderné bezpečnosti. Množství vody, odváděné odluhem, je dáno kvalitou cirkulující vody. Chladicí okruh je složitý systém mnoha zařízení, které jsou náchylné na tvorbu úsad a koroze jednak v potrubí, ale i ve vestavbách věží. [4]

1.3 Chladicí věže

Chladicí věže jsou nepřehlédnutelné stavby, postavené u obou jaderných elektráren v České republice. Jsou to široké a vysoké železobetonové komíny, stojící na betonových sloupcích s otvory, kterými proudí do věže vzduch a napomáhá odvodu tepla ve formě páry. [2]

Úkolem chladicích věží je odvádět teplo z okruhu cirkulačních chladicích vod do proudu vzduchu. Technologie chlazení se nachází přibližně v jedné třetině chladicí věže a je zakotvená podpůrnými betonovými sloupky. Oteplená CCHV je vedena na rozvodnou plošinu chladicí věže, kde dochází k jejímu rozstříku. Důvodem plošného rozstříkování je zvětšení fázového rozhraní mezi vodou a vzduchem, a tedy zefektivnění přestupu tepla. Ve formě jemných kapiček voda padá do vlastního systému chlazení věže, který je tvořen bloky z PVC desek. Ochlazená voda potom volně padá do bazénu chladicí věže, odkud vypádovaným kanálem odtéká do vtokového objektu čerpací stanice. Chladicí věže jsou navzájem propojeny spojovacím kanálem. [3, 6]

1.4 Řízení chemického režimu

Okruh cirkulačních chladicích vod má stejně jako ostatní technologické okruhy elektrárny, pro svou správnou funkci vhodně zvolené složení média. Takové specifické složení média pro daný okruh se označuje jako chemický režim. [5]

1.4.1 Chemický režim chladicích vod

Úkolem chemického režimu je zajistit maximální chladicí účinnost technologického procesu, minimální poškození materiálu, dlouhodobý provoz a přijatelné provozní náklady.

Dalšími požadavky, které se očekávají od optimálního chemického režimu jsou:

- zpomalit proces koroze a tím zajistit požadovanou životnost materiálu
- zabránit tvorbě úsad a nánosů na teplosměnných i konstrukčních plochách, čímž se zamezí zhoršenému přestupu tepla
- příznivě ovlivnit množství a složení vody vypouštěné z elektrárny, a zabránit tak negativnímu vlivu na životní prostředí.

Chemický režim chladicích vod se udržuje na požadovaných parametrech, hlavně díky vodovýměně a dávkování stabilizátoru. Množství vody potřebné na vodovyměnu, stejně jako množství vody, které se vypouští zpátky do recipientu, je omezeno limity, které jsou určeny vodoprávním rozhodnutím Krajského úřadu kraje Vysočina. [7]

1.4.2 Aplikace přípravku Algiflash

Surová vstupní voda svým chemickým složením a biologickým oživením způsobuje růst řas v bazénech a na sloupech chladicích věží. V souvislosti se změnou konstrukčního materiálu hlavních kondenzátorů turbogenerátorů, kdy byla mosaz nahrazená titanem, došlo k odbourání biocidního účinku mědi. V důsledku výměny nebylo biologické znečištění terciárních vod redukováno. To se projevilo výrazným nárůstem odolných řas v chladicích věžích, které způsobují zanášení sacích čerpadel na centrální čerpací stanici a také mohou snižovat účinnost chladicích věží. Jedná se o velký problém především v letních měsících, kdy je výskyt řas nejintenzivnější. Při neřízném růstu řas by mohlo při silných bouřkách a větru dojít k masivnímu uvolnění řas ze sloupů, k zanášení sít sacích čerpadel a tím k zamezení průtoku chladicí vody. Ztráta průtoku chladicí vody by mohla mít za následek i výpadek výroby. Výskyt řas může také negativně ovlivnit vlastní chladicí účinek věže, v důsledku prorůstání řas do výplně věže, kde se mohou nekontrolovatelně rozrůstat. V současné době jsou řasy na JE Dukovany eliminovány kombinací mechanické a chemické cesty v několika krocích.

- Mechanické odstranění řas ze stěn bazénu chladicích věží a z šikmých betonových sloupků, následované mechanickým čištěním sít umístěných na výstupu chladicí vody z bazénu chladicích věží do technologie.
- Ostřík vnějších sloupů algicidním přípravkem Algiflash v koncentraci cca 25 obj.%, který brání prorůstání řas do výplně věže, čímž je zajištěn plný chladicí účinek věže. Během odstávek, kdy je některá z věží prázdná, může probíhat dezinfekce přípravkem Algiflash a je prováděn ostřík suchého vnitřního prostoru věže, který umožňuje odstranění zárodečných buněk řas. [8, 9]

Algiflash

Algiflash je inhibiční přípravek s algicidní složkou na okamžité odstranění řas. Z chemického hlediska se jedná o směs povrchově aktivních látek s obsahem kvartérní

amoniové sloučeniny benzalkoniumchloridu. Použitím algicidního prostředku je zajištěn stabilní účinek chlazení kondenzátorů i účinný odpar z věží. Chemikálie je podle bezpečnostního listu zdraví škodlivá a nebezpečná pro vodní organismy. Podle hydrobiologických a ekotoxikologických analýz realizovaných v roce 2023 bylo prokázáno, že aplikace přípravku Algiflash při koncentraci cca 25 obj.%, nemá negativní vliv na vodní ekosystém, který je dlouhodobě stabilizovaný, a ve kterém se vyskytují chráněné a vzácné organismy indikující vysokou kvalitu vodního ekosystému. [9, 10]

1.4.3 Dávkování stabilizátoru

Vlivem nedostatku srážek a dlouhodobě přetrvávajícího sucha dochází k zakoncentrování rozpuštěných látek ve zdroji vstupní vody, což má negativní dopad na hodnotu maximálního provozního zahuštění. S tím souvisí také nárůst hodnoty kyselinové neutralizační kapacity (KNK_{4,5}) v surové vodě a po zahuštění nárůst i v chladicích vodách, kde se po určité době posune vápenato-uhličitanová rovnováha, která vede k tvorbě CaCO₃ depozitů na vnitřním povrchu terciární technologie EDU. [1]

Nejvíce jsou tímto jevem zasaženy kondenzátory a chladicí věže, což může opět iniciovat zhoršený přestup tepla a tím snížit účinnost celého výrobního procesu a v konečném důsledku může dojít až k odstavení výrobního bloku. Aby se zamezilo vylučování minerálních úsad na teplosměnných plochách výměníků chladicího okruhu a jeho dopadům na výrobní proces, je nutné udržovat vodu v okruhu cirkulačních chladicích vod na správném zahuštění. [1]

Dokud to bylo možné, řešil se tento problém maximální možnou vodovýměnou, tzn. odluhováním za současného doplňování surové vody v množství, které zohledňuje jak množství vody, které bylo odvedeno odluhem a množství vody, které bylo uvolněno odparem na chladicích věžích. Množství vypouštěné a doplňované vody, jak už bylo zmíněno, není možné bez omezení a je dáno vodoprávním rozhodnutím Krajského úřadu kraje Vysočina. Z těchto důvodů bylo v posledních letech, obzvláště v letních měsících, řízení chemického režimu vodovýměnou nedostatečné. Bylo třeba hledat nový způsob, jak snižovat inkrustační účinky chladicích vod. Za tímto účelem se začalo v od roku 2023 kontinuálně dávkovat do okruhu chladicích vod stabilizátor tvrdosti, kterým je bezfosfátový přípravek Trasar 3DT138. Pro následující období se bude optimalizovat dávkování stabilizátoru tvrdosti do přídatné vody. Tím bude možné přesněji určit jaké jsou jeho stabilizační účinky vzhledem k potlačování rovnováhy směrem k rozpustným formám hydrogenuhličitanu vápenatého. Zároveň budou sledovány dispergační účinky vzhledem k vázání nerozpustného uhličitanu vápenatého do měkkých forem depozitů na povrchu technologie, které tvoří tvrdé přílnavé inkrusty. [11]

Hlavní složkou produktu Trasar 3DT138 je kyselina maleinová, tj. kyselina cis-butendiová. Další podstatnou složkou produktu je kyselina polymaleinová, která zajišťuje dispergační účinky stabilizátoru. [11]

1.4.4 Dávkování PURATE k eliminaci slávičky mnohotvárné

Během několika posledních let byl v některých vodách, nejen České republiky, zaznamenán zvýšený výskyt slávičky mnohotvárné. Slávička mnohotvárná je invazivní druh mlže, jehož výskyt může způsobit závažné ekologické i ekonomické problémy. Jeho původem jsou oblasti Černého a Kaspického moře, ze kterých se šířil do evropských řek a jezer a spolu s lodní dopravou se slávička zanesla také do Spojených států a části Asie. [13]

Slávičky se přichytávají na pevné povrchy, jako kameny, beton, ocel, ale i na skořápky už přisedlých jedinců, což může vést k masivnímu zbytnění sláviček a ucpávání důležitých potrubních tras a výměníků. Mohou také přispívat ke korozi ocelových a železných materiálů. Zvyšující se počet těchto mlžů ohrožuje nejrůznější technologické provozy, které pak musejí řešit jejich likvidaci. [12, 14]

Většina hrubých filtrů běžně používaných při úpravě vstupní vody není schopna zamezit průchodu dospělých jedinců do systému. Akumulované slávičky se mohou odstraňovat různými mechanickými metodami, které jsou jen krátkodobým řešením a musejí být pravidelně opakované. [13]

V jaderné elektrárně Dukovany se k eliminaci larev slávičky mnohotvárné dávkuje PURATE v koncentraci cca 2 mg/l ClO₂. Dávkování se provádí do vstupní vody v gravitačním vodojemu.

1.4.5 Hodnocení kvality chladicí vody

O kvalitě chladicí vody vypovídá zahušťovací test, prováděný externí organizací. Tento test stanoví maximální hodnotu KNK_{4,5}, při které se ještě nevytvářejí nerozpustné sloučeniny, způsobující nežádoucí usazování na teplosměnných plochách kondenzátorů. Dalším způsobem hodnocení kvality chladicí vody je porovnání koncentrace vápenatých iontů. Koncentrace vápenatých iontů získaná laboratorní analýzou chladicí vody, by se měla rovnat koncentraci vápenatých iontů získaných výpočtem z hodnoty zahuštění. V případě, že je vypočtená hodnota vápenatých iontů větší než analyzovaná koncentrace, pak v technologii dochází k vypadávání nerozpustného CaCO₃, vlivem posunu vápenato-uhličitanové rovnováhy. Nápravné opatření je provedeno zvýšeným přísunem vstupní vody z nádrže Mohelno. Parametry, včetně provozních hodnot, které jsou sledované v CCHV uvádí Tabulka 1. [11]

Tabulka 1 Parametry CCHV, včetně četnosti a provozních hodnot

Parametr	četnost	Provozní hodnoty	Iničiační úroveň
VN (nekatexovaná vodivost)	k/1xS	≤ 2 000 μS/cm	> 2 000 μS/cm
pH	k/1xD	7,0 – 8,9	< 7,0; > 8,9
KNK _{4,5} (kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5)	1xD	Dle výsledků zahušťovacího testu	Dle výsledků zahušťovacího testu
Pz (průzračnost)	1xD	75 – 90 %	Nedefinováno

Parametr	četnost	Provozní hodnoty	Iniciační úroveň
KNK _{8,3} (kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5)	1xD	0,25 - 0,6 mmol/l	Nedefinováno
SO ₄	1xT	≤ 500 mg/l	> 500 mg/l
CHSK _{Cr}	1xT	≤ 70 mg/l	> 70 mg/l
NL	1xT	≤ 10 mg/l	> 10 mg/l
Fe(celk)	1xT	≤ 1,0 mg/l	> 1,0 mg/l
C10-C40	p.p.	≤ 0,3 mg/l	> 0,3 mg/l
Ca	1xT	≤ 160 mg/l	> 200 mg/l
Mg	1xT	≤ 70 mg/l	> 70 mg/l
Cl	1xT	≤ 180 mg/l	> 180 mg/l
BSK ₅	p.p.	1 – 5 mg/l	> 5 mg/l
NO ₃	1xT	60 – 155 mg/l	> 200 mg/l
RSI (Ryznarův stabilizační index)	1xT	6,2 – 7,5	< 6,2
ΔCa	1xT	≤ 20 mg/l	> 20 mg/l
ΔKNK _{4,5}	1xT	≤ 1,2 mmol/l	> 1,2 mmol/l
Zahuštění	1xT	Dle výsledků zahušťovacího testu	Dle výsledků zahušťovacího testu
Poměr VN/ KNK _{4,5}	1xD	≤ 320	> 320
RL	1xM	600 – 1300 mg/l	> 1300 mg/l
Stabilizátor	1xD*	6 – 7 mg/l*	> 7 mg/l**
* Platí v případě dávkování stabilizátoru do chladicích vod			

Iniciační úroveň uvedená v tabulce je normovaná hodnota definovaná pro diagnostické parametry. Diagnostické parametry informují chemický personál o změnách chemického režimu, které mohou mít vliv na korozní chování materiálu. Při překročení iniciační úrovně daného parametru je nutné provést nápravné opatření, které se provádí ve vhodném časovém intervalu, na základě zhodnocení vlivu daného parametru na spolehlivost provozu technologie. Četnost stanovení se provádí buď jednou za směnu (S)/den (D)/týden (T)/měsíc (M) nebo podle potřeby (p.p)

Parametr $\Delta Ca = Ca(vyp) - Ca$, kde $Ca(vyp)$ je teoretická hodnota vápníku vypočtená z hodnoty zahuštění CHV a Ca hodnota vápníku získaná laboratorní analýzou.

Parametru $\Delta KNK_{4,5} = KNK_{4,5}(vyp) - KNK_{4,5}$, kde $KNK_{4,5}$ je teoretická hodnota alkality vypočtená z hodnoty zahuštění CHV a $KNK_{4,5}$ hodnota alkality získaná laboratorní analýzou.

V případě vyrovnané vápenato-uhličitanové rovnováhy by hodnoty Ca a $Ca(vyp)$ i $KNK_{4,5}$ a $KNK_{4,5}(vyp)$ měly být stejné. V případě, že $KNK_{4,5}(vyp) > KNK_{4,5}$ a $Ca(vyp) > Ca$, dochází k posunu vápenato-uhličitanové rovnováhy směrem k vypadávání nerozpustného $CaCO_3$.

2 KOROZE MATERIÁLŮ

Korozi lze obecně charakterizovat jako samovolně probíhající proces znehodnocování materiálu působením okolního prostředí, kterým může být atmosféra, různé plyny, voda, roztoky nebo zeminy. Destrukce a znehodnocení materiálu vlivem koroze je v energetice způsobena především kontaktem kovů s vodným prostředím. Reakce nebo děje, které zapříčiňují korozní poškozování materiálu, jsou chemické nebo fyzikálně-chemické povahy. Především se jedná o elektrochemické děje spojené s přenosem náboje, tedy za souběžné oxidace jedné a redukce druhé látky. [1, 15]

Jakmile je kov ponořen do vody, začne postupně uvolňovat do roztoku své ionty. Touto reakcí dojde k uvolnění elektronů a vzniku kladně nabitého iontu kovu. Pokud by vzniklé elektrony nebyly z roztoku odebírány látkami zvanými depolarizátory, dostala by se reakce do ustáleného stavu a koroze by tímto byla zastavena. Koroze tedy probíhá pouze za přítomnosti látky, která bude elektrony odebírat. Rozpouštění kovu, které probíhá jako anodická reakce a současně představuje vlastní korozi, je možné pouze za současného průběhu katodické reakce, kterou je reakce depolarizátoru. [16]

Rozlišujeme korozi s vodíkovou či kyslíkovou depolarizací, což jsou dva nejběžnější typy reakcí. Na korozním pochodu se kromě chemického působení podílí i děje fyzikálně mechanické jako například eroze nebo mechanické napětí materiálu. [1]

2.1 Materiály použité v okruhu chladicích vod

Volba konstrukčních materiálů pro okruh cirkulačních chladicích vod se odvíjí od speciálních požadavků, kterými jsou jednak korozní odolnost a vyhovující mechanické vlastnosti. Výběr materiálu má vliv na životnost, bezpečnost, funkčnost a jednoduchost. Jako materiály potrubních systémů cirkulační vody elektrárny Dukovany byly zvoleny uhlíková a korozivzdorná ocel. [17]

2.1.1 Uhlíková ocel

Ocel je slitina železa, uhlíku a některých dalších prvků, které se do oceli přidávají záměrně nebo se do oceli dostanou neúmyslně během výroby. Mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti oceli lze libovolně měnit v širokých mezích podle způsobu tváření, tepelného zpracování nebo změnou chemického složení. Koroze uhlíkové oceli je velkým problémem v mnoha průmyslových odvětvích, přičemž energetický sektor není výjimkou. Korozní odolnost jednotlivých typů ocelí v prostředích, kde probíhá koroze kyslíkovou depolarizací, se příliš neliší. V atmosféře, půdě i ve vodě patří ocel k nejméně odolným materiálům. Odolnost materiálu v kyselých roztocích je zcela nedostatečná. Naopak v alkalických roztocích, pokud ovšem nejsou příliš koncentrované a horké, tak nekorodují, ale jsou však náchylné ke koroznímu praskání. Výrobky zhotovené z oceli často vyžadují aplikaci vhodné protikorozní ochrany. [18, 19, 20]

2.1.2 Korozivzdorná ocel

Korozivzdorné oceli jsou materiály se zvýšenou odolností proti korozi. Této odolnosti se dosahuje legováním ocelí s využitím chromu v zastoupení větším než 12 %. Chrom je prvek

usnadňující tvorbu tenké ochranné oxidické vrstvy s vyšším podílem oxidu chromitého na povrchu oceli. Tato pasivní vrstva pomáhá chránit materiál před přístupem agresivního prostředí, je velmi tenká, kompaktní a pouhým okem není pozorovatelná. Kromě chromu ocel obsahuje i řadu dalších prvků, příkladem může být nikl, molybden, křemík nebo dusík, a také tyto prvky modifikují mechanické, strukturní a korozní vlastnosti oceli. I přes to, že jsou slitinové prvky jako chrom, nikl, mangan a mnohé další prvky v korozivzdorných ocelích v poměrně velkém zastoupení, hlavním prvkem stále zůstává železo a jeho slitiny s uhlíkem, které mají zásadní vliv na chování oceli. [16]

Fyzikální a mechanické vlastnosti korozivzdorných ocelí jsou faktorem, který má vliv na výběr určité oceli v požadovaných technologiích. Sledovaným faktorem je současně i odolnost ocelí vůči korozi v uvažovaném prostředí. Při volbě oceli se přihlíží jednak na jejich stálost v podmínkách daného výrobního procesu a nesmí se opomenout rovněž charakteristické vlastnosti ocelí z hlediska jejich zpracování. Neznalost korozních účinků prostředí a neznalost vlastností materiálů, může ovlivnit nesprávnou volbu oceli, která je nedostatečně odolná a může být příčinou předčasného selhávání výrobků. Opačným příkladem může být volba oceli, která je korozi sice velmi odolná, ale pro použité zařízení by zcela postačila ocel cenově dostupnější. [30]

2.2 Látky přírodní vody ovlivňující korozi oceli

Přírodní vody nejsou chemicky čisté, vždy obsahují různé plyny, rozpuštěné i nerozpuštěné organické a anorganické látky. Hlavní obohacování anorganickými rozpuštěnými látkami je způsobeno infiltrací půdou a horninami, přičemž některé plyny rozpuštěné ve vodě jsou absorbovány z atmosféry. Organické látky přírodních vod jsou tvořeny skupinou huminových látek, rozkladnými produkty rostlin, živočichů, mikroorganismů a produkty jejich metabolismu. Antropogenním zdrojem organických a anorganických látek jsou průmyslové a splaškové odpadní vody, spolu s nečistotami z ovzduší, které mohou nepříznivě ovlivnit korozi oceli látkami jako jsou O_2 , CO_2 , NO_2^- , NH_3 , Cl^- . Sloučeniny, které mají schopnost tvořit úsady, jsou například SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} a všechny koloidní a nerozpuštěné látky. [26]

2.2.1 Vliv čpavku

Zvýšená koncentrace amoniaku v doplňované vodě systému cirkulační chladicí vody může negativně ovlivnit jeho běžnou funkci. Amoniakální dusík může stimulovat růst mikroorganismů ve vodě, což vede k tvorbě biofilmu a korozi. Tyto vedlejší produkty mohou pokrýt povrch výměníku tepla, snížit jeho účinnost chlazení a ucpat potrubí chladicí vody. Kromě toho se inhibitory koroze a inhibitory vodního kamene nedostanou na kovový povrch, čímž nedojde k jejich ochraně proti korozi. Při nitrifikaci dusíku v cirkulačním systému chladicí vody dochází k vylučování značného množství kyseliny dusičné, což vyvolává snížení pH v systému. Výsledkem je kyselá koroze a elektrochemická koroze trubek, které jsou zhotoveny zejména z mědi a uhlíkové oceli. Kyselá koroze může také poškodit železobetonovou strukturu chladicí věže. [2]

2.2.2 Vliv rozpuštěných látek

Korozivní účinky vody na materiály se zvyšují s rostoucím množstvím látek, které jsou ve vodě rozpuštěné. Voda s vyšším podílem solí má tendenci být destruktivnější. Důvodem je, že větší množství rozpuštěných látek zvyšuje schopnost vody vést elektrický proud, což spolu s aktivací určitých aniontů může vést k narušení ochranných vrstev na kovových površích. Pokud voda obsahuje rozpuštěné látky v koncentraci 100 mg/l, není obvykle očekáváno závažné poškození koroze. Naproti tomu při koncentraci 2000 mg/l se mohou objevit korozní poškození, která představují významné riziko. Je tedy zřejmé, že s rostoucí koncentrací rozpuštěných látek roste i riziko poškození. [26]

2.2.3 Vliv rozpuštěných plynů

Intenzita korozního účinku závisí na množství přítomného kyslíku ve vodném roztoku a na rychlosti, kterou se kyslík dostává ke kovovému povrchu. Tyto aspekty jsou ovlivněny rychlostí proudění a charakterem vrstev pokrývajících povrch. Kyslík, který je v kontaktu s kovem je redukován, což vede u homogenních materiálů k rovnoměrnému poškození materiálu. Větší množství kyslíku přitom zvyšuje míru korozního procesu. Přítomnost kyslíku v roztoku nemá na materiály jen negativní vliv, protože jeho přítomnost může korozi také snižovat, a to tvorbou některých ochranných vrstev pasivačního charakteru. Z toho plyne, že vliv kyslíku není jednoznačný a souvisí s celou řadou faktorů. Podobně jako kyslík působí i mnoho jiných oxidačně účinných látek jako Cl^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} apod. Výrazně může korozní chování zhoršovat další plyn, kterým je sirovodík, ten vytváří na povrchu materiálu objemnou vrstvu produktů s nízkou ochranou účinností a působí i jako stimulátor pro anodickou a katodickou reakci. [26]

2.2.4 Vliv hydrogenuhličitanových a vápenatých iontů

Hydrogenuhličitanů jsou sloučeniny, které se přirozeně vyskytují v přírodních vodách a jejich přítomnost ve vodě do značné míry ovlivňuje hodnoty pH. Množství hydrogenuhličitanů se v chladicích vodách a ve vodách používaných v teplovodních rozvodech snižuje pomocí dekarbonizace, prováděná dávkováním různých činidel. Důvodem pro odstraňování nebo snižování koncentrace hydrogenuhličitanových iontů je tvorba nadměrných nánosů nebo kamenů tvořených uhličitanem, vápníkem nebo hořčíkem. Tyto nánosy ve větším měřítku vedou k ucpávání potrubí a tím ke snížení účinnosti tepelné výměny. Mohou však existovat případy ve kterých je vytvoření tenké vrstvy kamene z hlediska ochrany proti korozi účelné. Proto se při posuzování vody soustřeďuje zájem hlavně na podmínky, za kterých se může tvořit ve vodě uhličitan vápenatý v nadměrném množství a naopak, kdy je jeho tvorba vyloučena. Toto posouzení je založeno na řešení uhličitanové rovnováhy. Jakmile vody nejsou v tzv. uhličitanové rovnováze tak jsou agresivní vůči různým konstrukčním materiálům. Vznikla řada metod pro hodnocení agresivity vod, přičemž je však nutno zdůraznit, že jde v podstatě o určení tendence vody tvořit úsady nikoliv o přímé určení jejího korozního působení. [26]

Ve vodárenství, se k predikci a řízení rizika tvorby vápenatých usazenin včetně korozních problémů, primárně využívá Ryznarův stabilizační index (RSI), daný vztahem:

$$RSI = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}$$

kde pH je aktuální pH naměřené ve vodě a pH_s je saturační pH, které se dá určit buď laboratorně po kontaktu vody s pevným CaCO_3 nebo výpočtem podle rovnice:

$$\text{pH}_s = K - \log [\text{Ca}^{2+}] - \log [\text{HCO}_3^-]$$

kde K je empirická konstanta závislá na teplotě a koncentraci rozpuštěných solí. RSI pomáhá určit, zda má voda sklon k usazování vápenatých minerálů či nikoliv. Při hodnotě RSI kolem 7,0 je voda ve vápenato-uhličitanové rovnováze, při RSI větším než 8,0 má korozivní vlastnosti a pod 6,0 má sklon k inkrustacím. Doporučené hodnoty RSI 6,0 – 7,0 platí pro provozy, kde se nedávkuje stabilizační prostředky. [1]

2.2.5 Vliv síranů a chloridů

V přírodních vodách se kromě hydrogenuhličitanových iontů nacházejí také ionty chloridové a síranové. Chloridy jsou ve vodě rozpustné až do vysokých koncentrací, jsou stabilní a na rozdíl od jiných iontů se neadsorbují na porézních povrchových nánosech. Díky své schopnosti pronikat oxidickými filmy, podporují chloridové ionty důlkovou korozi a zhoršují její průběh. S rostoucím obsahem chloridů lze očekávat téměř lineární nárůst rovnoměrné koroze, zatímco vliv na intenzitu nerovnoměrné koroze je malý. Síranové ionty mohou být v přírodních vodách přítomny v hojném množství. Spolu s ionty Ca^{2+} vytvářejí tvrdý síranový kámen. Jejich dopad na korozi oceli je podobný jako u chloridů. Bez ochranné vrstvy také zvyšují rovnoměrnou korozi ocelí téměř lineárně, ale na rozdíl od chloridů zvyšují i tendenci k nerovnoměrné korozi. Pokud je přítomna ochranná vrstva, jejich význam je menší, zejména nejsou tak nebezpečné pro vznik bodové koroze. [26]

2.2.6 Vliv mikroorganismů a biologické činnosti

Přítomnost a činnost organismů a mikroorganismů může ovlivňovat korozi, jednak vyvoláváním změn chemického složení vody, jednak ovlivněním transportních pochodů u povrchu kovu. Při biologické korozi kovových konstrukcí se mohou zvláště uplatňovat aerobní autotrofní mikroorganismy, z nichž nejnebezpečnější se jeví železné bakterie a sírné bakterie. Povaha korozních reakcí způsobená aerobními bakteriemi je podstatně rozdílná od reakcí probíhajících za přítomnosti anaerobních bakterií. K nim se řadí bakterie methanového kvašení a desulfurikační bakterie. Právě desulfurikační bakterie využívají k oxidaci vodíku kyslík obsažený v síranech, a tím usnadňují katodickou depolarizaci a korozi kovových materiálů. Při desulfurikaci působí kromě toho korozivně vznikající volný sulfan a oxid uhličitý. V ocelových trubkách pak následkem odželezování nastávají příhodné podmínky pro bujení železitých bakterií a jejich činností vznikají inkrustace. V některých případech mohou poškozovat kovové materiály i nitrifikační bakterie. Jsou aerobní a jako zdroj energie využívají amoniak. V první fázi oxidují nitrifikační bakterie amoniak na kyselinu dusitou a v další fázi na kyselinu dusičnou, která je příčinou koroze. [2, 17]

Nárůsty řas a živočichů mají na korozi nepříznivý vliv a to tak, že poskytují příznivé podmínky pro rozvoj různých skupin bakterií, které jsou pak hlavním původcem korozních dějů. Ještě více než živé rostoucí nárosty mohou podporovat korozi úsady, vzniklé sedimentací odumřelých nárostů. Odumřelá biomasa podléhá bakteriálnímu rozkladu a je

příčinou vzniku koncentračních článků. Koncentrační články jsou typem koroze, který nastává v případě, kdy jsou dvě nebo více oblastí kovového povrchu vystaveny rozdílným koncentracím iontů nebo kyslíku. To vede k lokálním elektrochemickým reakcím a tím i ke korozním procesům [2]

2.2.7 Vliv proudění

Proudění je dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje korozi cirkulačního vodovodního potrubí a ve většině případů rychlost koroze urychluje. Proudění má vliv na tvorbu úsad a současně i na přenos kyslíku z prostředí vody ke korodujícímu povrchu. Ve vysokorychlostním průtokovém stavu je povrch kovu poškozen interakcí mechanické eroze a elektrochemické koroze. Na jedné straně proces koroze vede ke zvýšení drsnosti povrchu materiálu a podporuje proces eroze. Na druhé straně se film korozního produktu na povrchu materiálu snadno omývá médiem a vytváří erozní důlky. Při nízkých rychlostech proudění cca 0,1 až 0,2 m/s může docházet v různých částech potrubí k usazování nerozpuštěných látek i korozních produktů, a právě v těchto místech pak hrozí nebezpečí tvorby koroze pod nánosy. Střední rychlost proudění okolo 1 až 2 m/s má na systémy příznivý vliv, protože vytvořené povlaky vodního kamene na povrchu materiálu brzdí probíhající elektrochemické korozní děje. V některých speciálních případech rychlost koroze kovu klesá se zvýšením průtoku. Například díky eroznímu efektu specifického průtoku je povrch materiálu hladší a film produktu je rovnoměrnější a hustší, čímž se snižuje rychlost koroze [2, 17]

2.3 Pasivace povrchu kovu

Pasivace je samovolně probíhající proces, který chrání povrch kovu před korozi a degradací. Pasivovatelné kovy vytvářejí na svém povrchu různorodé vrstvy ochranného charakteru, které se skládají z oxidů a různých chemických sloučenin, přičemž jejich korozní rychlost se odvíjí od oxidační schopnosti prostředí. Pokud není oxidační schopnost prostředí k zapasivování dostatečná nebo naopak příliš vysoká, pak rychlost koroze stoupá. Negativní vliv na pasivační schopnost má také vysoká teplota, ta současně zvyšuje i možnost koroze v pasivní oblasti, tj. v oblasti, kdy je jinak koroze materiálu minimální. Rychlost korozního jevu se u materiálů v pasivovaném stavu odvíjí od rozpustnosti ochranné vrstvy, která je neustále obnovovaná. Většina technicky používaných kovů, jako je železo, nikl, chrom, hliník, měď, titan nebo tantal, je odolná vůči korozi díky schopnosti samovolné pasivace a bez ní by se řada těchto kovů v technologiích nepoužívala. Vedle samovolné pasivace se často používá řízená pasivace, kdy se kov uvede do kontaktu s roztokem o oxidační schopnosti odpovídající pasivnímu stavu kovu. [17, 21]

2.4 Druhy koroze

Koroze se může projevovat jednak zcela patrnou tvorbou korozních produktů, anebo změnami, které nejsou na první pohled patrné, jako je korozní praskání, provázené ztrátou pevnosti a tažnosti materiálů. Projevy koroze jsou velmi různorodé a odvíjí se od charakteru

kovu, prostředí, se kterým je kov v kontaktu a na všech ostatních vnitřních a vnějších faktorech působících na kov. Poškození materiálu vlivem koroze se může projevit změnou vzhledu, jako ztráta lesku či barvy, nebo až úplným rozpadem. [18]

Korozní napadení se z hlediska lokalizace rozděluje na dva základní druhy, a to na korozi rovnoměrnou a nerovnoměrnou. Nerovnoměrná koroze má mnoho forem a ty nejběžnější typy jsou uvedené v následující kapitole. [24]

2.4.1 Rovnoměrná koroze

Rovnoměrná koroze se projevuje napadením celého povrchu kovového materiálu. Je charakteristická pro kovy, které v jsou v daném prostředí termodynamicky nestabilní a jejich schopnost pasivace je nízká. Rovnoměrná koroze je častá v silně agresivních podmínkách, kde vzniká dobře rozpustný produkt, který nebrání přístupu agresivní látky k dalším vrstvám kovu a ani je nezpomaluje. Rychlost rovnoměrné koroze se stanovuje pomocí hmotnostního úbytku materiálu, který může poskytnout informace také o hloubce korozního napadení. Korozní rychlost následujícího typu se dá využít k odhadu životnosti kovového zařízení. [25]

2.4.2 Nerovnoměrná koroze

Nerovnoměrná koroze prostupuje do různých částí a hloubek materiálů. Je to způsobené nehomogenitou materiálu, nestabilitou prostředí i charakterem korozních produktů, které mají ke kovu malou přilnavost a nebrání přístupu prostředí k povrchu materiálu a korozní reakci, která je místy pomalejší. Znehodnocení materiálu nerovnoměrnou korozi přináší větší riziko než koroze rovnoměrná, neboť může poškozovat velmi rychle malé místo bez viditelných změn a může tak dojít k selhání materiálu bez předchozího varování. [24]

2.4.2.1 Důlková a bodová koroze

Důlková a bodová koroze jsou druhy nerovnoměrného korozního napadení, které mají podobný mechanismus a projevují se porušením kovů jen na malé části povrchu. Tyto typy koroze se nejčastěji vyskytují u pasivovatelných kovů a korozivzdorné oceli. Nejagresivnějším prostředím, které podněcuje vznik důlkové i bodové koroze, je prostředí s obsahem halogenidů, zejména chloridů. Chloridy vytvářejí s kovem rozpustné komplexní sloučeniny. Místa, která jsou nejvíce náchylná na průnik agresivních iontů, jsou ta, kde je porušená nebo oslabená pasivní vrstva kovu. Poškození v těchto místech rychle postupuje do hloubky a v krátkém čase může dojít až k proděravění materiálu. Vznik důlkové a bodové koroze je podpořen jednak zvýšenou koncentrací agresivních iontů, zvýšenou teplotou, přítomností kyslíku nebo kyselým prostředím. Tyto druhy korozního napadení jsou charakteristické pro korozivzdorné austenitické oceli, které jsou používány v prostředí s vysokým obsahem chloridových iontů. Chloridy vytvářejí s kovem rozpustné komplexní sloučeniny. Tato koroze vzniká v místě, kde dojde k porušení pasivační vrstvy oceli a rozhraní s vnějším prostředím, pokud nedojde k dostatečně rychlé obnově této vrstvy. Chloridové ionty pronikají povrchovou vrstvou, póry a poruchami, kde dochází k jejich absorpci před kyslíkem a jinými sloučeninami, což vede k dalšímu rozrušení materiálu. Toto poškození může postupně vést až k úplnému poškození materiálu skrze celou jeho tloušťku.

Odolnost proti důlkové korozi závisí především na použití legujících prvků jako jsou chrom, molybden a dusík. [17, 27, 28, 29]

2.4.2.2 Koroze ve štěrbině

Štěrbinová koroze vzniká v úzkých štěrbinách nebo mezerách, kde je omezen kontakt vodného prostředí s okolním prostředím. Mohou to být úzké prostory v závitech šroubů mezi matkou a šroubem, drobné trhliny vedoucí k povrchu materiálu nebo těsnění nasáklá roztokem. [1]

2.4.2.3 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je velmi selektivní forma koroze, charakteristický tím, že se šíří po hranici zrn kovu. Její nebezpečí spočívá v tom, že může být i při intenzivním napadení kovu špatně pozorovatelná a postupuje z povrchu do hloubky kovu. Následující poškození snižuje mechanické vlastnosti materiálu, jeho pevnost, houževnatost a často vede k úplné degradaci. Vyskytuje se především u korozivzdorných ocelí, které stárnutím, nesprávným tepelným zpracováním a jinými tepelnými vlivy, mohou vylučovat precipitáty. Hranice zrn jsou tím ochuzeny a stávají se citlivější, reaktivnější a náchylnější na korozi. Kvality oceli i její vlastnosti je možné zlepšit pomocí legování. Jedná se o vytvoření vrstvy oxidů kovů, které jsou jiné než kovy tvořící použitý materiál, tím dojde k oddělení povrchu kovu od korozního prostředí a současně k jeho ochraně. Legování je tedy jeden ze způsobů pasivace povrchu kovu a provádí se především molybdenem, chromem, křemíkem nebo hliníkem. [16]

2.4.2.4 Mikrobiální koroze

Mikrobiální koroze je způsobená činností živých organismů jako jsou například bakterie, řasy nebo houby. Ty svou přítomností v blízkosti kovu mohou negativně ovlivnit elektrodové procesy a vyvolat korozní narušení. Není to tak, že by bakterie samy o sobě korozní děj způsobovaly, ale mnohé z nich se korozních procesů účastní a výrazně ho podporují. Chemické sloučeniny, které se nacházejí v korozním prostředí, bakterie využívají jako zdroj potravy nebo naopak produkují chemické sloučeniny svým metabolismem a výrazně pak mění vlastnosti prostředí. Mnoho mikroorganismů potřebuje pro svůj metabolismus třeba vodík, jeho ztráta v prostředí se projeví katodickou depolarizací a ta vznik koroze podporuje. Některé bakterie zase iniciují korozi svou specifickou činností jako např. sírné bakterie, které mohou produkovat kyselinu sírovou a tím vytvářet silně agresivní korozní prostředí nebo bakterie redukující síru za vzniku korozivně působícího sirovodíku. Pro vznik mikrobiální koroze má velký význam biofilm, což jsou společenstva bakterií i vyšších organismů, které na povrchu různých materiálů produkují tenké povlaky a svou přítomností korozi materiálu urychlují. Na povrchu kovu se bakterie usazují díky produkci mimobuněčné polymerní a polysacharidové hmoty, která zvyšuje adhezi k povrchu. Podmínkou pro vznik biofilmu je přítomnost kyslíku, vody a živin. Biofilm mimo mikroorganismů obsahuje i produkty svého metabolismu, dále zachycené vnější odpadní látky a korozní produkty. Mikrobiální koroze postihuje různé kovové materiály v nejrůznějších průmyslových odvětvích, jen titan tomuto poškození zcela odolává. [21]

2.4.2.5 Korozní praskání

Korozní praskání je druh koroze, který se projevuje, když na kov působí současně korozní prostředí a mechanické namáhání tahem, poškození je tím pádem větší, než kdyby působili oba vlivy odděleně. Náchylnost na korozní praskání podporují některé metalurgické faktory, jako je chemické složení kovu, přítomnost nehomogenity, stupeň deformace a současně také faktory elektrochemické, například hodnota elektrochemického potenciálu, schopnost pasivace kovu nebo charakter korozního prostředí. Projevuje se vznikem trhlin, které směřují kolmo na směr tahového pnutí. Odolnější jsou vůči koroznímu praskání čisté kovy než jejich slitiny. Trhliny při korozním praskání jsou iniciovány na drážkách, rýhách, ostrých krajích, nebo na korozních defektech jako jsou korozní jamky nebo mezikrystalová koroze. Některými postupy lze koroznímu praskání předcházet, jednak je potřeba tepelným zpracováním odstranit vnitřní pnutí materiálu, snížit tahové napětí konstrukčními úpravami, změnit materiál za méně náchylný, odstranit z prostředí specificky agresivní složky nebo aplikovat vhodný inhibitor koroze či zvolit elektrochemickou ochranu. [21, 23]

2.4.3 Erozní koroze

Typ poškození kovů známý jako erozní koroze vzniká v důsledku rychlého proudění kapalin nebo plynů. Tento druh opotřebení je ještě více zhoršován, pokud jsou v tekutině přítomné částice nebo bublinky plynu. Zároveň má na erozi větší negativní vliv turbulentní proudění oproti proudění laminárnímu. [18]

Erozi může zhoršovat také jev známý jako kavitace, projevující se především v prostředích, kde je opět rychlý průtok kapaliny. Příčinou kavitace je tvorba a následný zánik bublin plynu nebo par obsažených v proudící kapalině. Kavitace je často nežádoucí jev, protože kolaps bublin může vyvolávat silné rázy a vibrace, které mohou poškozovat materiály a snižovat účinnost hydraulických zařízení. [22]

2.5 Metody protikoroze ochrany

Korozi se nelze zcela vyhnout, ale je možné ji výrazně omezit použitím vhodné metody kontroly koroze. Řízení koroze vyžaduje zavedení inženýrských principů a technik pomocí nejhospodárnější metody, aby se koroze zmírnila v odpovídající míře. Cílem technik řízení koroze je minimalizovat korozi materiálů na přijatelnou mez, aby byly schopny dosáhnout své běžné požadované životnosti. [30, 31]

Pro prevenci korozního znehodnocování je důležité vhodně zvolit použitý materiál. Výběr materiálu je klíčový zejména v agresivních prostředích s mechanickým namáháním. Znalost korozní rychlosti v různých prostředích umožňuje optimální využití konstrukčních materiálů. [24, 32]

K redukci rizika koroze lze přispět i adekvátním konstrukčním řešením, které může zjednodušit nebo ulehčit údržbu v průběhu provozu. Nežádoucí jsou v konstrukci různé štěrby, kde by se mohlo zdržovat agresivní médium. U systémů, jimiž protéká kapalina, je

přínosné zvolit takové tvary, které nepodporují vznik víření a současně se vlivem proudícího média snadno poškozují ostré hrany a rohy, proto by měly být zaobleny. [25]

Jednou z nejpoužívanějších protikoročních ochran, která mění funkční vlastnosti výrobku i jeho vzhled, je aplikace ochranných povlaků na základní kovový materiál, přičemž účinek nátěrového systému roste zvýšením tloušťky nátěru. Metoda je využívána především u materiálů, které jsou poměrně levné a v daném prostředí nejsou vůči korozi dostatečně odolné, zejména je tomu tak u uhlíkaté oceli. Principem ochranné vrstvy je vytvoření bariéry mezi chráněným kovem a koročním prostředím. Odolnost této bariéry je závislá na charakteru prostředí na pórovitosti či propustnosti povlaku nebo na jeho přilnavosti k podkladu. Kvalita ochrany se odvíjí jednak od kvality nátěrové hmoty, ale důležité je i vlastní předúprava povrchu tzn. jeho čistota a drsnost povrchu před nanesením nátěru. [24, 32, 33]

Elektrochemická ochrana je další druh procesu proti korozi. Ovlivňuje hodnotou elektrodového potenciálu, která hraje klíčovou roli v průběhu koročního procesu. Podle směru polarizace tedy posunu potenciálu od jeho původní hodnoty, se elektrochemická ochrana rozlišuje na ochranu anodovou a katodovou. Nezbytnou podmínkou elektrochemické ochrany je trvalý kontakt prostředí s elektrolytem. [24, 29]

Pro praktickou část je relevantní ochranou proti korozi kontrola chemického režimu vod. [30]

2.5.1 Úprava chemického režimu

Rychlost koroze se dá zpomalit, když se provede alkalizace vodného prostředí, a tím se zvýší hodnota pH. V průmyslových vodách se k tomuto účelu používají například fosforečnany. Jiným způsobem úpravy prostředí je snížení obsahu kyslíku v médiu, ať už ohřevem, přidávkou siřičitanů nebo hydrazinu, který se dává z daného důvodu i v sekundárním okruhu jaderné elektrárny Dukovany. Korozi je možné zmírnit přidáváním inhibitorů koroze, které pomáhají snižovat rychlost oxidace kovu nebo naopak zvyšovat oxidační schopnost prostředí a tím urychlit vytvoření pasivační vrstvy na povrchu materiálu. Řada dalších inhibitorů má schopnost adsorbovat se na povrchu kovu a tím zbrzdí jak oxidaci kovu, tak redukci složek prostředí. Příkladem používaných inhibitorů jsou aminy, křemičitany, fosforečnany nebo chlornany. Agresivitu koročního prostředí lze potlačit nejen chemickou cestou ale i úpravou fyzikálních parametrů prostředí, jako je změna teploty nebo změna rychlosti proudící kapaliny. [18, 30]

2.6 Metody sledování koroze

Koroze vede ke značným ekonomickým ztrátám v nejrůznějších oblastech včetně chemických, ropných i energetických. Vývoj přesné a účinné techniky, která detekuje stupeň koročního poškození materiálů může minimalizovat jeho poškození, snížit riziko selhání materiálu a prodloužit jeho životnost. V oblasti koročního inženýrství se v terénních aplikacích často používá manuální vizuální kontrola, která se opírá o hodnocení vzhledu, barvy a (mikro)struktur, ale neposkytuje podrobné informace o korozi a podléhá lidské

chybě. Proto existuje několik široce používaných metod pro přesnější hodnocení stupňů koroze materiálů, včetně elektrochemických testů, elektronové mikroskopie a infračerveného tepelného zobrazování. Elektrochemické testy hodnotí korozní stav měřením proudu a potenciálu kovového povrchu, zejména metodou polarizační křivky, elektrochemickou impedanční metodou a metodou lineární polarizace. Elektronová mikroskopie je testovací metoda pro získání povrchové korozní morfologie a složení materiálů skenováním povrchu materiálů elektronovým paprskem, detekcí a zpracováním elektronického signálu. Infračervené tepelné zobrazování je technika, která využívá infračervené záření objektu k získání jeho rozložení teploty. Převádí infračervené záření na elektrické signály a zpracovává je na obrazy pro detekci koroze materiálu na základě rozložení teplot na snímcích. Tyto způsoby jsou však drahé a/nebo vyžadují předúpravu materiálů, což omezuje praktický provoz. Kromě hodnocení vlastní koroze materiálů je ovšem nutné mít i metody k hodnocení korozního potenciálu prostředí. V Jaderné elektrárně Dukovany i v jiných provozech se za tímto účelem používají například korozní testy pomocí kuponů, tedy kousků kovů, které jsou umístěny v tzv. korozní smyčce sledovaného okruhu vod. Díky tomu, že jsou kupony v přímém kontaktu se sledovanou vodou, lze na nich zjišťovat množství usazenin a míru koroze jednoduchou gravimetrickou metodou v definovaných časových úsecích a takto vyhodnocovat korozní potenciál vody v provozních podmínkách. [34]

Vyhodnocování parametrů zjištěných pomocí korozních testů s kupony je předmětem této práce. Více detailů o praktickém provádění této metody je proto obsahem praktické části.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 MĚŘENÍ KOROZNÍCH ÚČINKŮ CHLADICÍCH VOD METODOU KOROZNÍCH KUPONŮ

Jednou z hlavních priorit pro jadernou energetiku je zajistit bezpečný a nepřetržitý provoz. Průběžná kontrola opotřebení zařízení kvůli korozi je důležitá pro splnění těchto kritérií. Program kontroly koroze na oddělení chemických režimů jaderné elektrárny Dukovany zahrnuje, kromě jiného, také sledování vlivu korozních procesů chladicích vod na materiál konstrukcí.

3.1 Princip měření

Jaderná elektrárna Dukovany je rozdělena na dva hlavní výrobní bloky a ke každému z těchto bloků náleží jeden okruh cirkulační chladicí vody. Pro zjednodušení se značí cirkulační chladicí okruh pro první hlavní výrobní blok zkratkou 0CHV a pro druhý hlavní výrobní blok 7CHV.

Průběh koroze terciárního okruhu je v jaderné elektrárně Dukovany sledován gravimetrickou metodou korozních kuponů, která je popsána vnitřním standartním pracovním postupem jaderné elektrárny. Korozní kupony jsou umístěny v korozních smyčkách, které jsou realizované kromě systému cirkulační chladicí vody (CCHV) i v systému surové vody (SV) a technických vodách (TV). Gravimetrickou metodou se současně sleduje množství nánosů v jednotkách $\text{g/m}^2/\text{den}$, které se na vzorcích usazují. Korozní smyčka je umístěna na vratné větvi každého z uvedených systémů, má čtyři pozice s označením 1-4 a každá z pozic obsahuje jeden kupon. Míra koroze a tvorba úsad se zjišťují s frekvencí 28 a 56 dnů při průtoku vody korozní smyčkou cca $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Materiál korozních kuponů odpovídá materiálům použitým pro potrubní systémy, konkrétně jde o uhlíkovou ocel typu 11 321 (označení kuponů CA) a typu 12 050 (označení kuponů CB), jejichž složení je uvedeno v tabulce 2. Zjištěná rychlost koroze materiálu se udává v jednotkách mm/rok. Celkově tedy byla míra koroze a množství úsad zjišťovány u vzorků s označením zobrazeným v tabulce 3, kde je uvedena i frekvence výměny včetně typů oceli pro konkrétní pozice.



Obrázek 1 Korozní smyčka

Tabulka 2 Chemické složení přísad v oceli korozních kuponů

Uhlíková ocel	chemické složení, hm. %							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	ostatní
11 321 (značení CA)	<0,10	<0,45	-	-	-	<0,03	<0,03	
12 050 (značení CB)	0,42–0,50	0,50–0,80	0,17–0,37	<0,25	<0,30	<0,04	<0,04	Cu: < 0,30

Tabulka 3 Frekvence výměny a materiál kuponu pro jednotlivé pozice okruhů 0CHV, 7CHV a SV

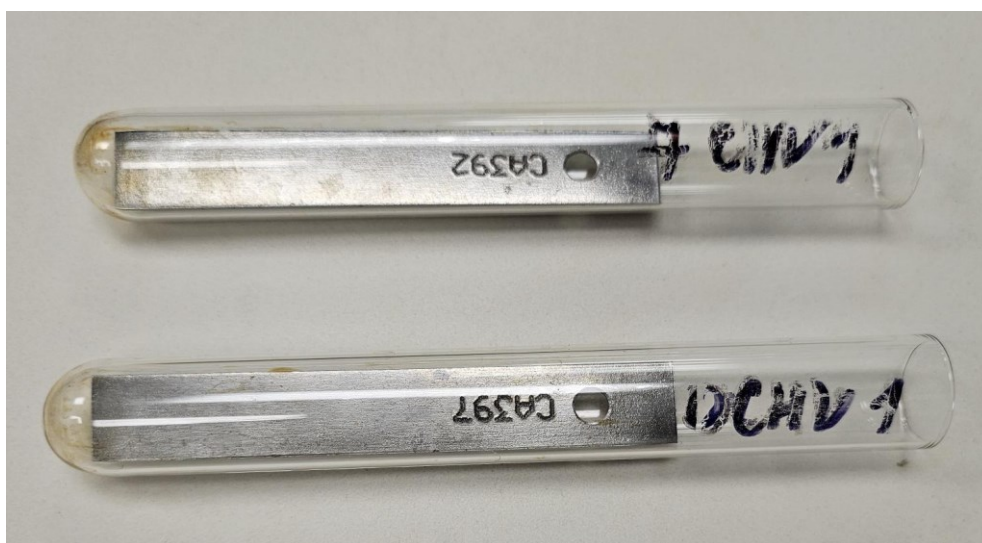
Označení vzorku	Pozice 1		Pozice 2		Pozice 3		Pozice 4	
	Typ oceli	Frekvence výměny	Typ oceli	Frekvence výměny	Typ oceli	Frekvence výměny	Typ oceli	Frekvence výměny
0/7 CHV	11 321	28 dní	12050	28 dní	11 321	56 dní	12050	56 dní
SV	11 321	28 dní	12050	28 dní	11 321	56 dní	12050	56 dní

3.2 Použité chemikálie

- **Na₂CO₃ + NaNO₂ (tzv. neutralizační roztok):** navážit 20 g Na₂CO₃ + 4 g NaNO₂ a doplnit demivodou na výsledný objem 2 l
- **Technický benzín a ethanol bezvodý 99,9%**
- **15 % HCl a urotropin (tzv. odmořovací roztok):** odměřit 800 ml 36 % HCl, přidat 16 g hexamethylentetraminu (urotropinu) a doplnit demivodou na výsledný objem 2 l
- **Demivoda** – Používá se demivoda z rozvodu EDU upravená přes úpravnu demivody. Výstupní elektrická konduktivita musí být menší než 0,056 μS/cm (konduktivita 18,2 MΩ) a voda nesmí obsahovat pevné částice s průměrem větším než 0,22 μm. Přípravuje se vždy čerstvá.

3.3 Příprava korozního kuponu

- Pomocí technického benzínu se z kuponů odstraní organické nečistoty.
- Odmaštěný kupon se opláchne vodou s přidaným saponátem (běžný Jar) v ultrazvukové lázni v trvání 5 minut.
- V dalším kroku se kupony vyčistí ethanolem opět v ultrazvukové lázni po dobu 5 minut a poté se nechají oschnout na filtračním papíru.
- Pokud se na povrchu kuponu objeví rezavé korozní produkty, je nutné kupon odmořit ponorem do 15 % HCl s urotropinem na 5 minut. Po odmoření se kupon propláchne pod tekoucí demivodou zhruba na 5 minut.
- Kupon se nechá vysušit v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 2 h a poté se přenesse do exsikátoru.
- Po vychladnutí v exsikátoru, se kupon zváží a jeho hmotnost se zaeviduje do korozního programu, který je pro hodnocení koroze vytvořen.
- Zvážené kupony se umístí do předem zvážených a označených zkumavek.



Obrázek 2 Připravené korozní kupony pro expozici

3.4 Výměna korozního kuponu

- Ventilem se zastaví průtok vody přes smyčku a veškerá voda ve smyčce se vypustí.
- Vyšroubuje se držák s exponovaným korozním kuponem, kupon se částečně zasune do označené zkumavky, ve které se kupon pomalu odšroubovává až se zcela do zkumavky z držáku uvolní. Následující krok je znázorněn na obrázku 3.
- Na držák se našroubuje nový kupon dle obrázku 4 a následně se držák i s kuponem našroubuje zpět do smyčky.
- Otevřením ventilu se obnoví průtok vody přes smyčku.



Obrázek 3 Vyjmutí exponovaného kuponu z korozní smyčky



Obrázek 4 Vložení nového kuponu do korozní smyčky

3.5 Vyhodnocení exponovaného kuponu

- Zkumavka obsahující kupon po expozici se umístí do sušárny a nechá se sušit cca 5 hodin při teplotě 105 °C.
- Po vysušení se zkumavka s kuponem zváží a hmotnost se zaeviduje do příslušné aplikace pod názvem CHEMIS – modul KOROZE.
- Kupon se očistí od největších nánosů třením kuponu o kupon pod tekoucí vodou. Následně se kupony z ocelí 11 321 i 12 050 ponoří na 3 minuty do 15% HCl s urotropinem a po odmoření se opláchnou demivodou.
- V dalším kroku se kupon ponoří na 2 min do neutralizačního roztoku, poté opět oplach demivodou.
- Nakonec se kupony ponoří do etanolu po dobu cca 5 min, osuší se filtračním papírem, vloží se do sušárny na 2 h a teplotu 105°C.
- Po vychladnutí se kupony zváží a hmotnosti se zaevidují v aplikaci CHEMIS – modul KOROZE.
- Znečištěné zkumavky, ve kterých byly exponované kupony se dají na 20 minut do ultrazvuku, ve kterém je připravená demivoda se saponátem.
- Zkumavky se z ultrazvuku vytáhnou a mechanicky (štetkou) se dočistí pod demivou, poté se vysuší v sušárně po dobu 2hodin a při teplotě 105 °C.

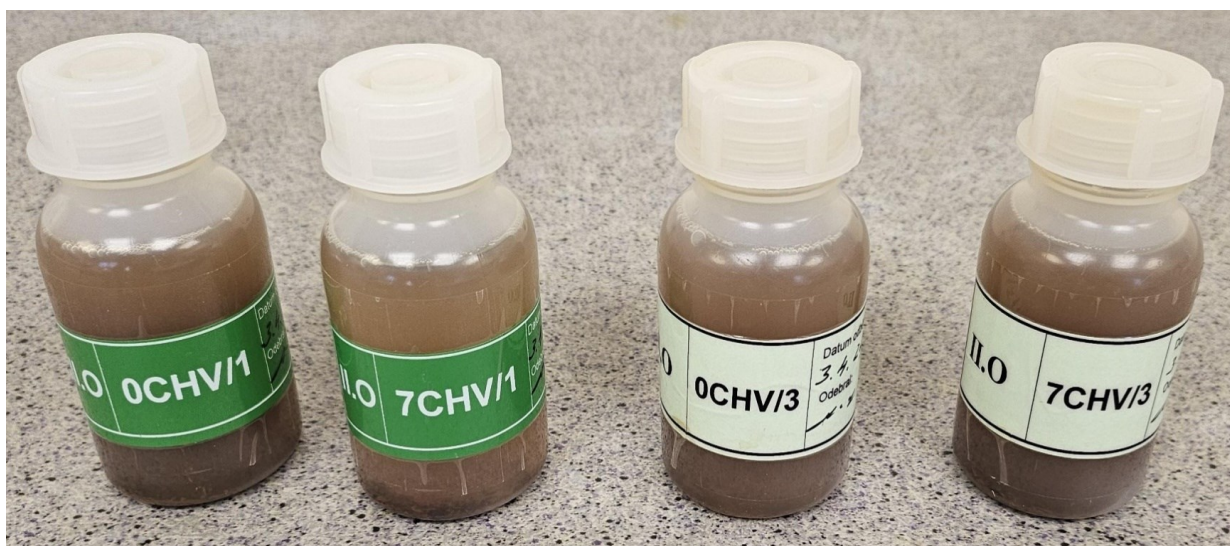


Obrázek 5 Kupon po expozici

3.6 Očištění korozních kuponů pro analýzu

- Zkumavky s kuponem po expozici se vysuší v sušárně cca 5 hodin při 105 °C.
- Vysušené zkumavky s kuponem se zváží a hmotnost se zaeviduje v aplikaci CHEMIS – modul KOROZE.
- Každý korozní kupon se vloží do příslušného odměrného válce o objemu 25 ml včetně případných nánosů ze zkumavky
- Opatrně se přidá 5 ml 15% HCl s urotropinem, neboť roztok pění.
- Po opadnutí pěny se odměrný válec s kuponem doplní roztokem 15% HCl s urotropinem na objem 25 ml

- Kupon je do roztoku vystaven na několik minut (cca 3–5 minut) a během této doby je možné s kuponem ve válci pohybovat pomocí pinzety, popřípadě použít ultrazvukovou lázeň, aby se do roztoku dostaly veškeré nečistoty nanesené na korozním kuponu.
- Kupony se pinzetou vytáhnou z roztoku a ten je následně včetně korozních usazenin z odměrného válce kvantitativně převeden do předem připravené 100 ml odměrné baňky,
- Odměrná baňka se doplní po rysku demivodou, převede se do 100 ml PE vzorkovnice s označením čísla kuponu 0CHV nebo 7CHV a za lomnou čárou je uvedeno číslo pozice korozního kuponu v korozní smyčce. Vzorkovnice jsou tímto způsobem připravené k analýze parametrů Ca, Mg, K, Na a SiO₂ pomocí metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES. Výsledky analýz včetně grafického porovnání hodnot jsou prezentovány v příloze P II (tab. 10, 11 a obr. 18).

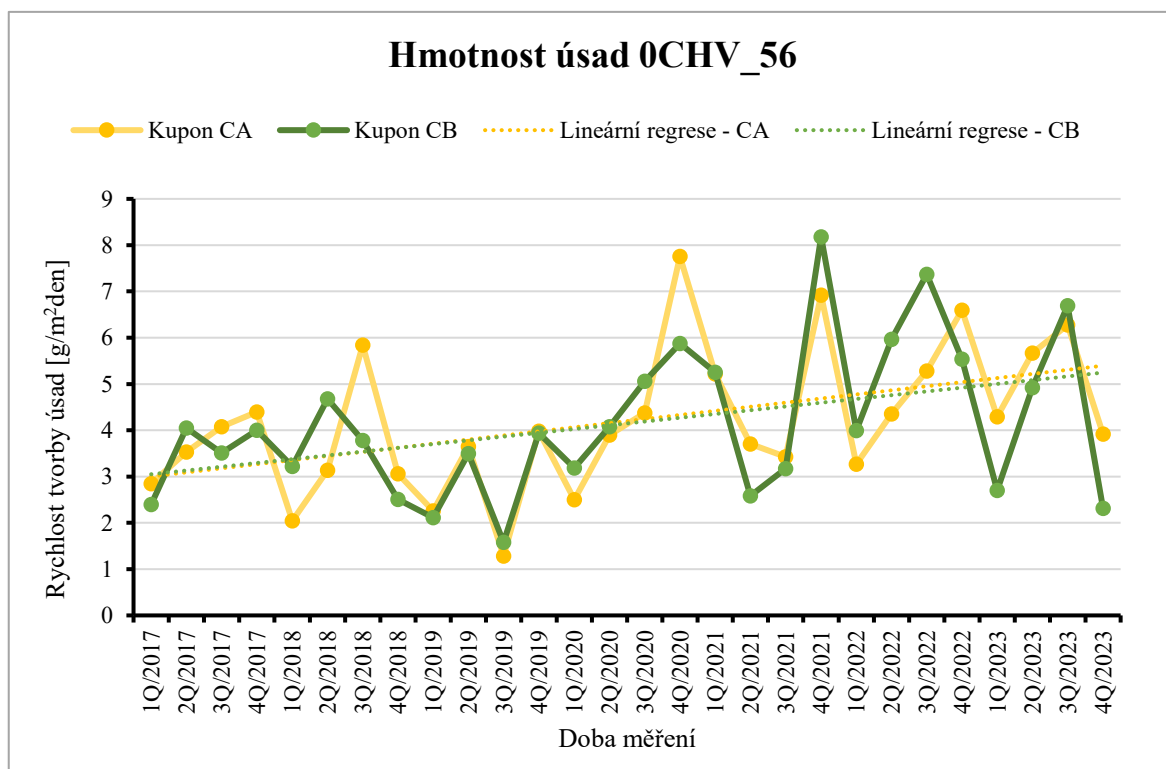


Obrázek 6 Vzorky z korozních kuponů určené k analýze

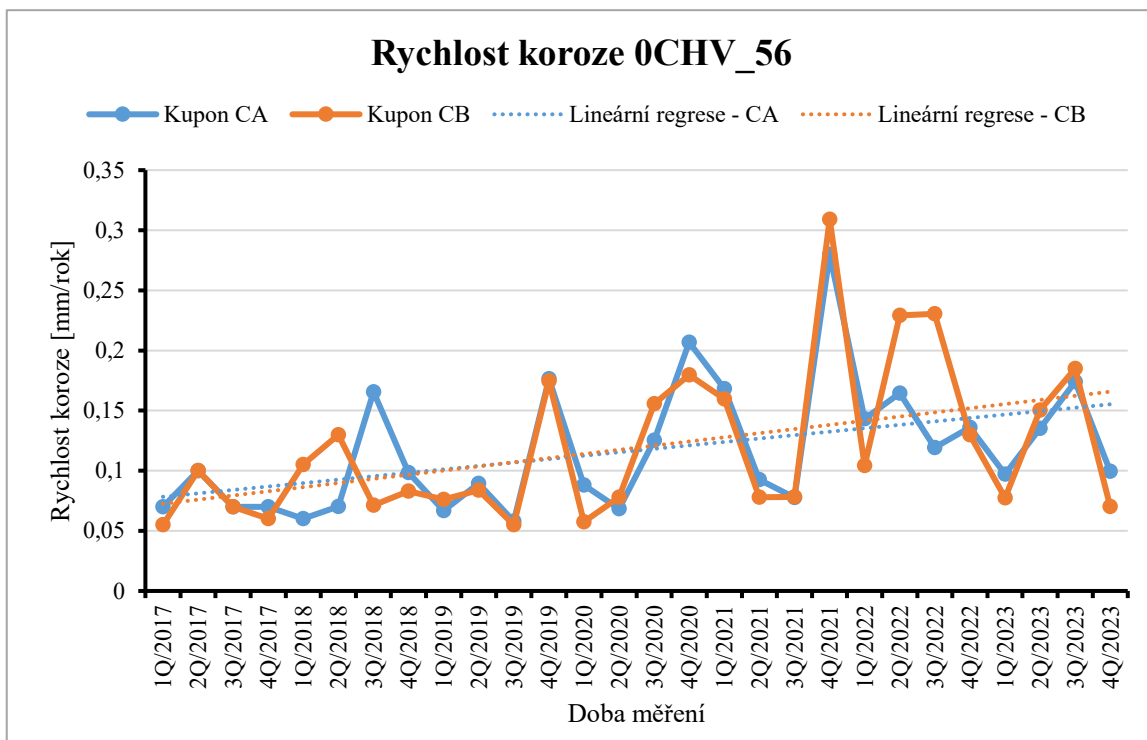
4 VÝSLEDKY

4.1 Rychlost koroze a množství úsad v okruzích chladicích vod

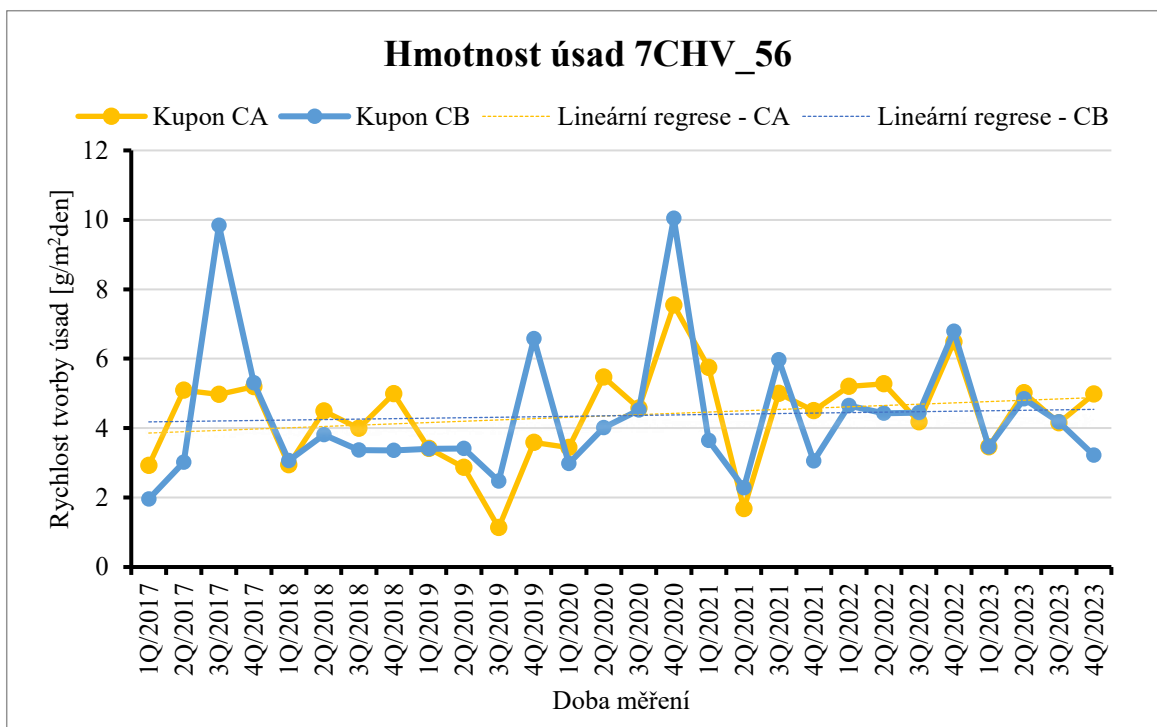
Pomocí výše uvedených metod bylo monitorováno množství úsad a rychlost koroze dvou typů ocelí (vzorky označeny CA a CB – viz tabulka 2) v okruzích chladicích vod prvního hlavního výrobního bloku (0CHV) a druhého hlavního výrobního bloku (7CHV). Data byla měřena s frekvencí 56 dnů, označení vzorků je tedy 0CHV 56 CA, 0CHV 56 CB, 7CHV 56 CA, 7CHV 56 CB. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v příloze P I, v tabulkách 5 a 6. Na obrázcích 7-10 jsou graficky znázorněny časové průběhy naměřených hodnot pro období od roku 2017 do roku 2023. V tabulce 7 jsou pak uvedeny průměrné hodnoty míry koroze a úsad za celé naměřené období, pro oba okruhy a oba typy ocelí.



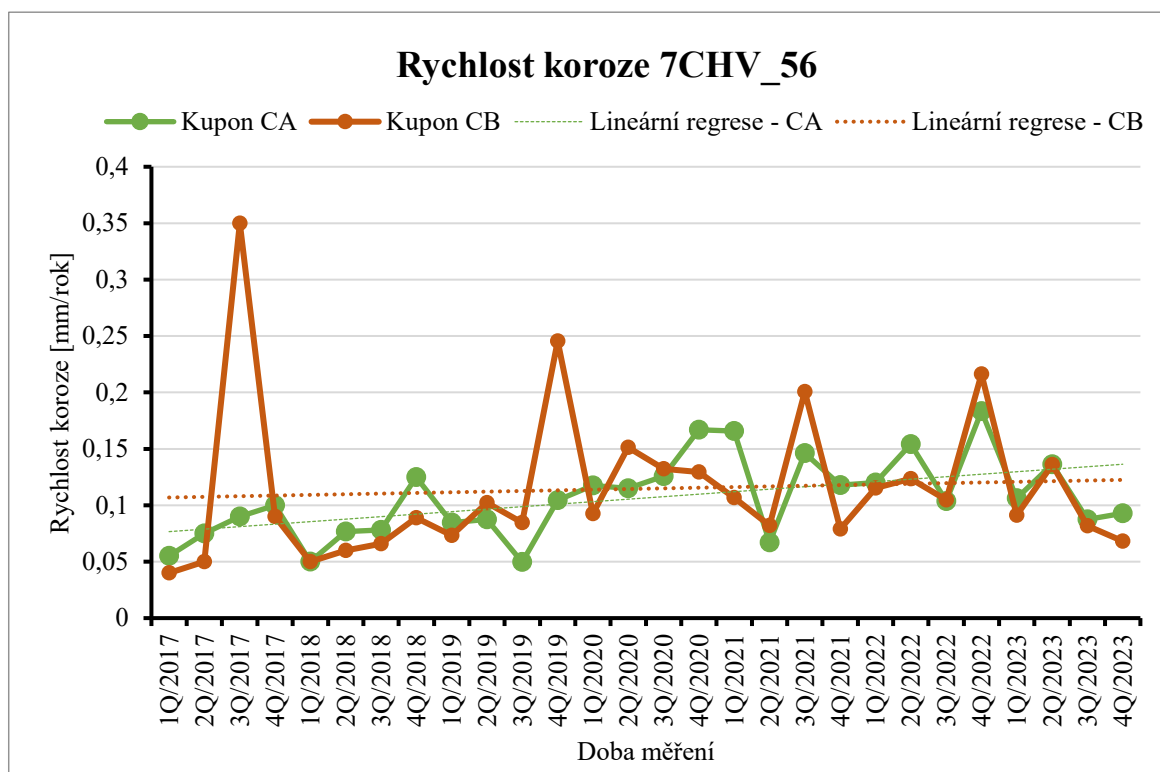
Obrázek 7 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.



Obrázek 8 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB v chladicím okruhu 0CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.



Obrázek 9 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB v chladicím okruhu 7CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.



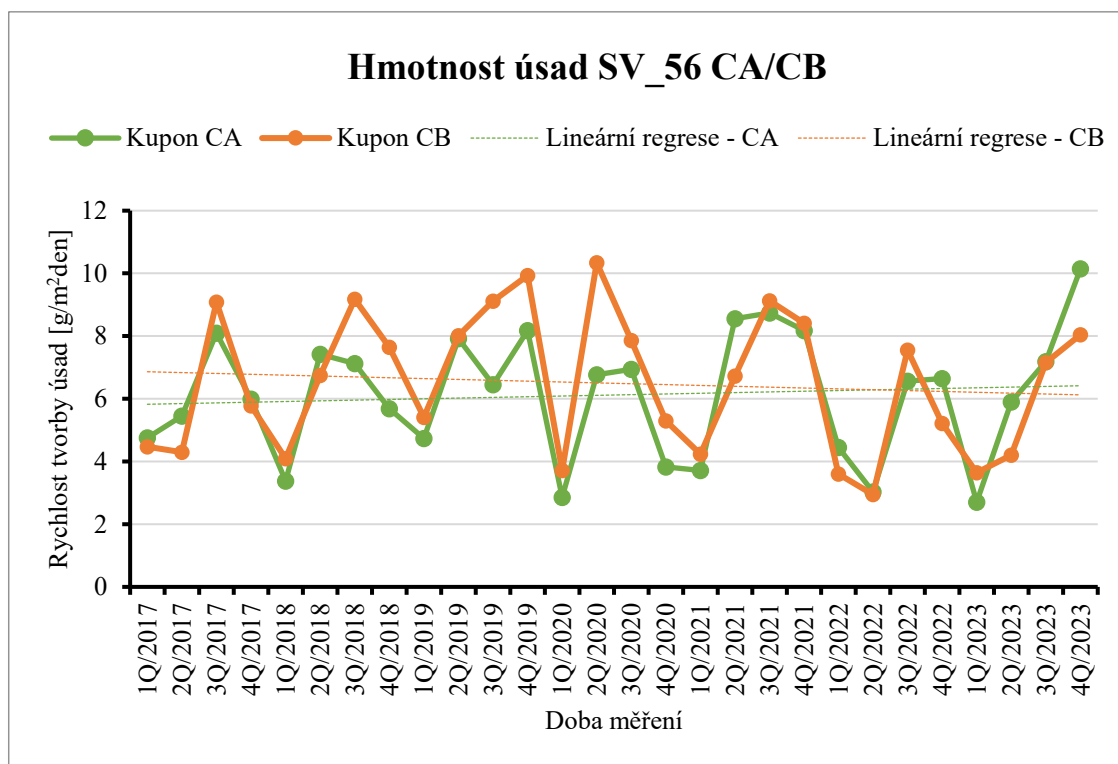
Obrázek 10 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB v chladicím okruhu 7CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.

Tabulka 4 Průměrné hodnoty hmotnosti nánosů a rychlosti koroze v 0CHV a 7CHV

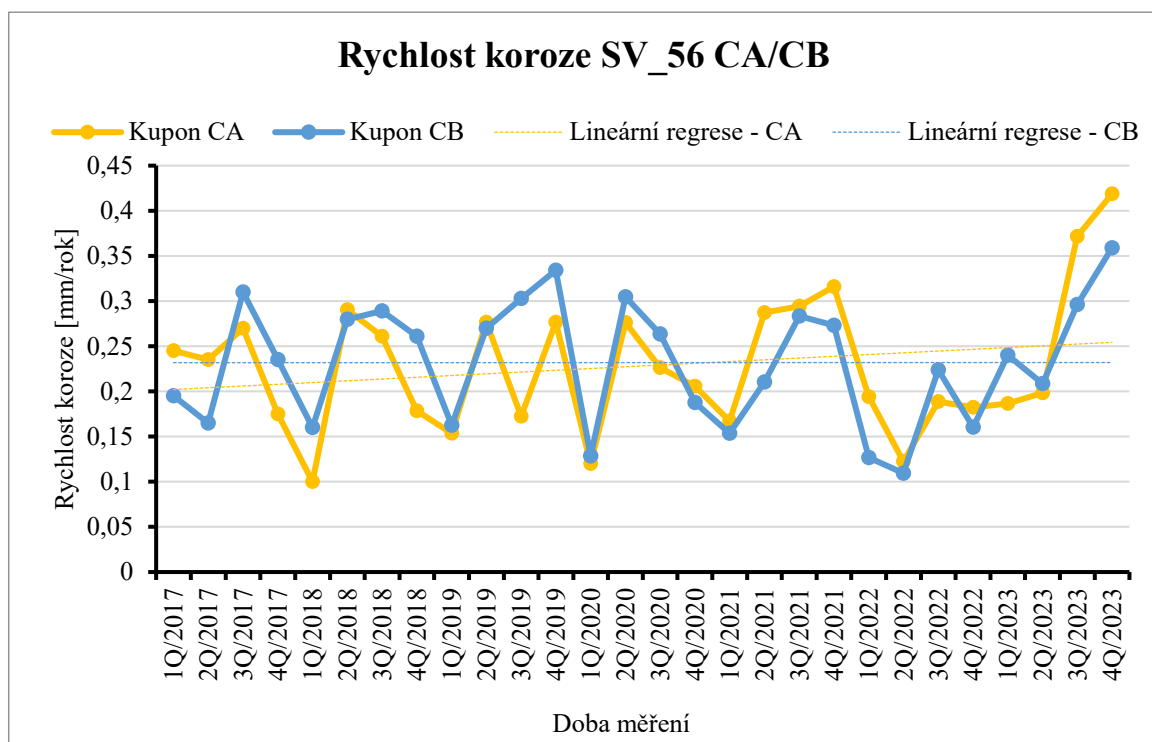
Hmotnosti nánosů (g/m ² den)				Rychlosti koroze (mm/rok)			
0CHV_56 CA	0CHV_56 CB	7CHV_56 CA	7CHV_56 CB	0CHV_56 CA	0CHV_56 CB	7CHV_56 CA	7CHV_56 CB
4±2	4±2	4±1	4±2	0,12±0,05	0,12±0,06	0,11±0,04	0,11±0,07

4.2 Rychlost koroze a množství úsad v surové vodě

Monitorování množství úsad a rychlost koroze dvou typů ocelí (vzorky označeny CA a CB – viz tabulka 2) je prováděno stejným způsobem také u surové vody. Data byla měřena opět s frekvencí 56 dnů, označení vzorků je tedy SV_56 CA SV 56_CB. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v příloze v tabulce 9. Na obrázcích 11 a 12 jsou graficky znázorněny časové průběhy naměřených hodnot pro období od roku 2017 do roku 2023. Průměrné hodnoty rychlosti koroze v surové vodě za uvedené období byly u kuponu CA $0,23\pm 0,08$ mm/rok a u kuponu CB byla hodnota rychlosti koroze $0,23\pm 0,07$ mm/rok. Průměrné hodnoty hmotnosti úsad ve stejném období byly vyhodnoceny u kuponu CA 6 ± 2 g/m²den a u kuponu CB 7 ± 2 g/m²den.



Obrázek 11 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.



Obrázek 12 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.

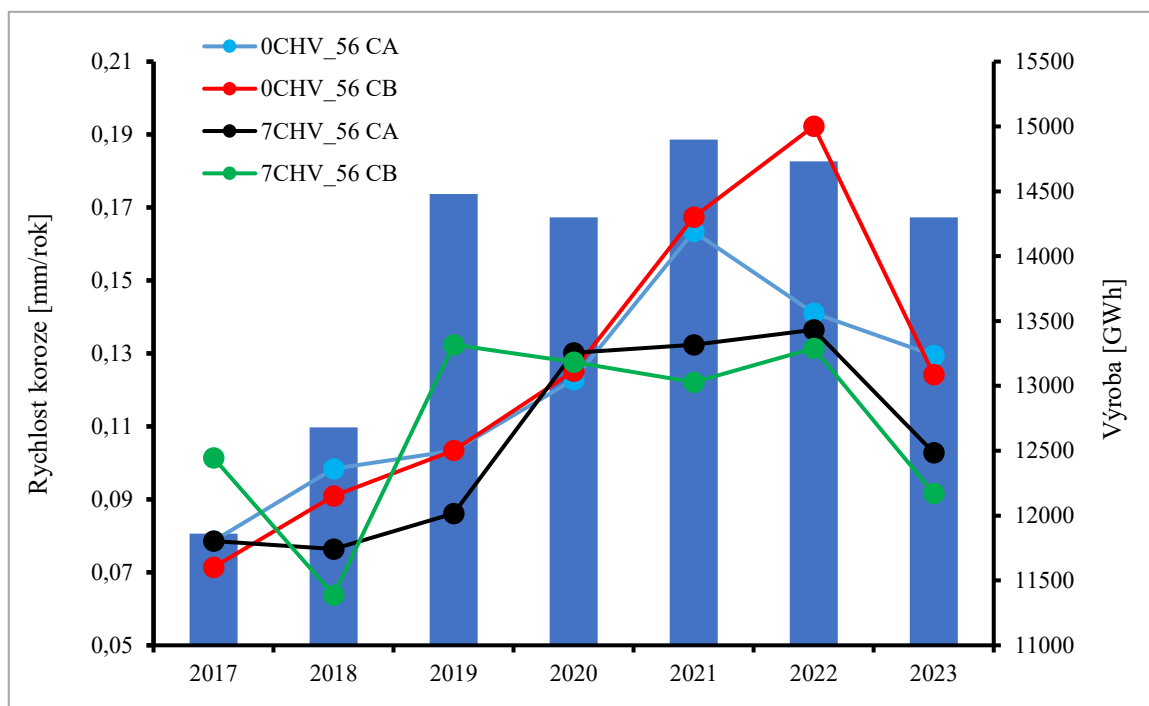
4.3 Další parametry

Pro detailnější pochopení různých vlivů na míru koroze a množství úsad bylo provedeno porovnání dat těchto parametrů s množstvím roční produkce elektrické energie, uvedené v tabulce 5.

Tabulka 5 Průměrné rychlosti koroze vzhledem k celkové výrobě elektrické energie

Rok	Výroba (GWh)	0CHV_56 CA	0CHV_56 CB	7CHV_56 CA	7CHV_56 CB
2017	11860	0,0786	0,0714	0,0786	0,1014
2018	12680	0,0984	0,091	0,0764	0,0638
2019	14480	0,1033	0,1034	0,0861	0,1324
2020	14300	0,1228	0,1252	0,1302	0,1276
2021	14900	0,1634	0,1674	0,1324	0,1221
2022	14730	0,1411	0,1923	0,1365	0,1314
2023	14300	0,1295	0,1242	0,1028	0,0917

Průměrná roční rychlost koroze pro oba chladicí okruhy a oba typy materiálu spolu s uvedenou roční produkcí je v grafu na obrázku 13.



Obrázek 13 Rychlost koroze v okruhu 0CHV a 7CHV u obou typů materiálu (spojnicové grafy, levá vertikální osa) vzhledem k roční výrobě elektrické energie (sloupcový graf, pravá vertikální osa)

Dále bylo analýzou popsanou v kap. 3.6. zjišťováno množství vápníku v úsadách (průměrná hodnota za měsíc) na kuponech CA v obou chladicích okruzích s dávkovaným stabilizátorem a bez stabilizátoru. Výsledky jsou uvedené v tabulce 6.

Tabulka 6 Množství Ca v nánosech 0CHV s dávkováním stabilizátoru v porovnání s 7CHV bez stabilizátoru

Období	Ca v 0CHV (mg/l)	Ca v 7CHV (mg/l)
leden/2024	122	245
únor/2024	163	191
březen/2024	107	208
duben/2024	138	233
Průměr	132	219

5 DISKUSE

Hodnoty rychlosti koroze a hmotnosti úsad nejsou v jaderné elektrárně limitovány. Jejich hodnoty jsou ovšem velice důležité pro hodnocení životnosti technologie terciárního okruhu chladicích vod z hlediska dlouhodobého provozu. Neméně důležité jsou tyto hodnoty pro plánování preventivní údržby terciární technologie.

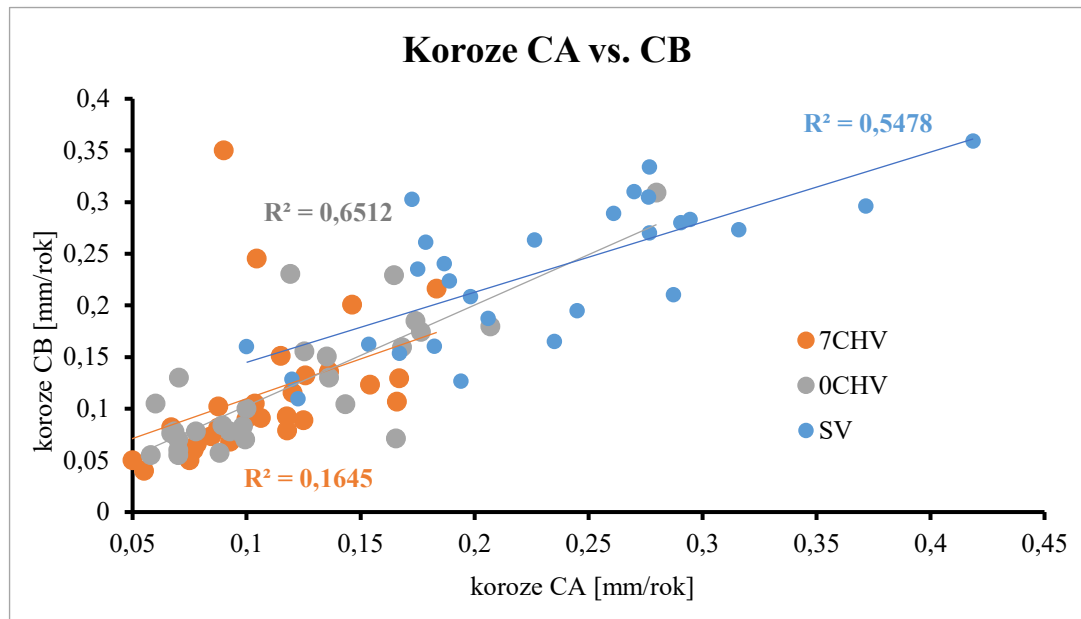
Zjištěná hmotnost úsad, stejně jako rychlost koroze se u obou chladicích okruhů i u obou materiálů s časem nepravidelně mění, přičemž jejich průběhy jsou si poměrně podobné. V cirkulačním chladicím okruhu 0CHV je rostoucí trend, což je patrné z obrázků 7 a 8. V chladicím okruhu 7CHV je rychlost koroze i tvorba nánosů téměř rovnoměrná. Jak je vidět z obrázků 9 a 10, tak nárůst v průběhu času je jen nepatrný. Porovnáním hodnot mezi chladicími okruhy 0CHV a 7CHV, které jsou prezentovány na obrázcích 19 až 22 v příloze P III, bylo vyzpozorováno, že jak rychlost koroze, tak množství úsad jsou u chladicího okruhu 0CHV vyšší než v chladicím okruhu 7CHV. Tento rozdíl není možné vyčíst z průměrných dat za celé sledované období (tabulka 4), především díky poměrně velkému rozptylu. Lze jej však jednoznačně pozorovat v grafu na obr. 13, kde jsou uvedeny průměrné roční hodnoty rychlosti koroze a hmotnosti úsad.

Rozdíl v hodnotách chladicích okruhů 0CHV a 7CHV je způsoben především nižší chladicí účinností systému chladicích věží cirkulačního chladicího okruhu 0CHV. Nižší účinnost chlazení znamená, že v chladicím okruhu je teplota chladicí vody vyšší. Statisticky vychází teplota v okruhu 0CHV cca o 0,5 °C až 1 °C vyšší než u 7CHV. V současné době proto dochází k náhradě původních vnitřních výplní chladicích věží 0CHV. Tato rekonstrukce by měla zrovnoměnit chladicí účinnost obou okruhů 0CHV a 7CHV.

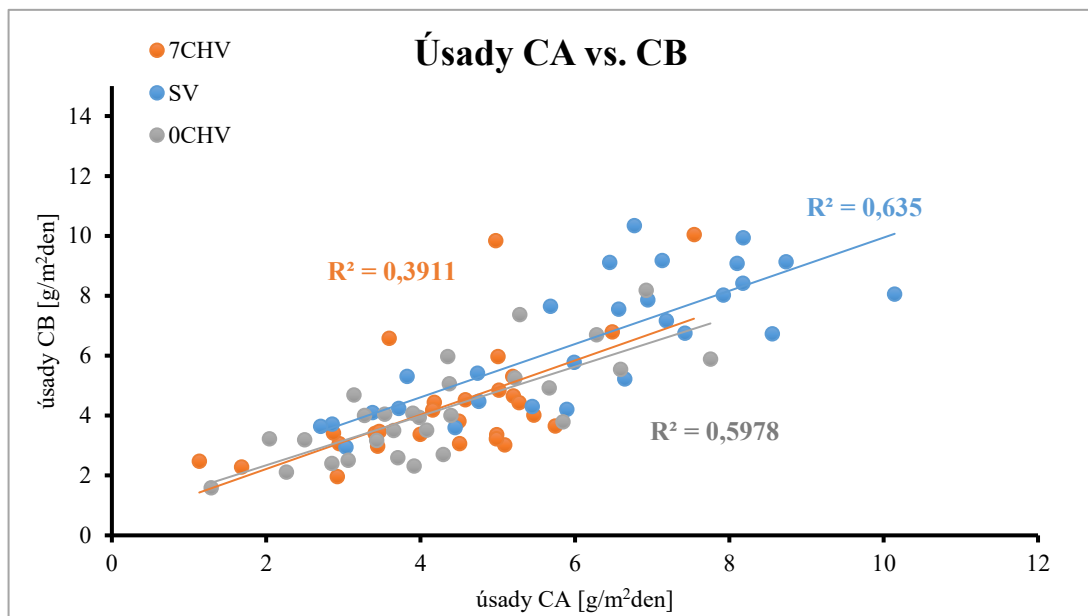
To, že míra zahuštění je hlavním faktorem ovlivňujícím tvorbu úsad a rychlost koroze, je dále doloženo i daty z tab. 5, respektive grafu na obrázku 13. Zde je vidět, že nárůst obou parametrů CCHV koresponduje s nárůstem produkce elektrické energie, jakkoliv míra korelace je vyšší u okruhu 0CHV než u okruhu 7CHV. Za zmínku stojí jednoznačný pokles míry koroze v obou okruzích v roce 2023, který je s největší pravděpodobností způsoben modernizací chladicích věží, které jsou lépe chráněné před strháváním kapiček chlazené vody z věží do okolí. Toto tvrzení ale potvrdí až další provoz.

Pro přesnější zhodnocení toho, do jaké míry jsou určité parametry závislé jeden na druhém byla provedena jednoduchá korelační analýza. Ta spočívala ve vynesení zkoumaných hodnot do jednoduchého dvourozměrného grafu a provedení jednoduché lineární regrese. Zjištěný korelační koeficient pak napovídá, do jaké míry spolu oba parametry souvisí.

Tímto způsobem byla porovnána jak míra koroze, tak množství úsad pro oba typy materiálů. Jak je vidět v grafu na obrázku 14, u koroze byly zjištěny korelační koeficienty 0,548 (SV), 0,616 (7CHV) a 0,651 (0CHV). U množství úsad byly tyto koeficienty 0,635 (SV), 0,598 (0CHV) a 0,391 (7CHV; zde je dán nízký korelační koeficient velkým rozptylem dat). Dá se tedy shrnout, že oba typy oceli podléhají vlivu chemického složení cirkulačních chladicích vod podobným způsobem.

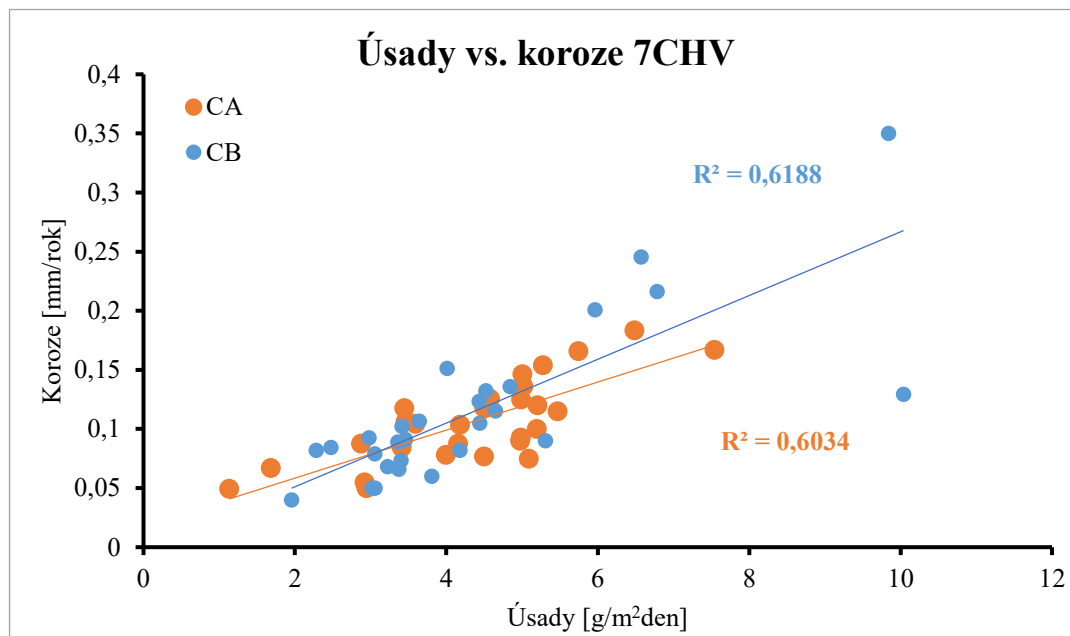


Obrázek 14 Korelace koroze u obou typů materiálu ve všech sledovaných okruzích (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů (*pro 7CHV zjištěn korelační koeficient po vyřazení odlehlých hodnot)



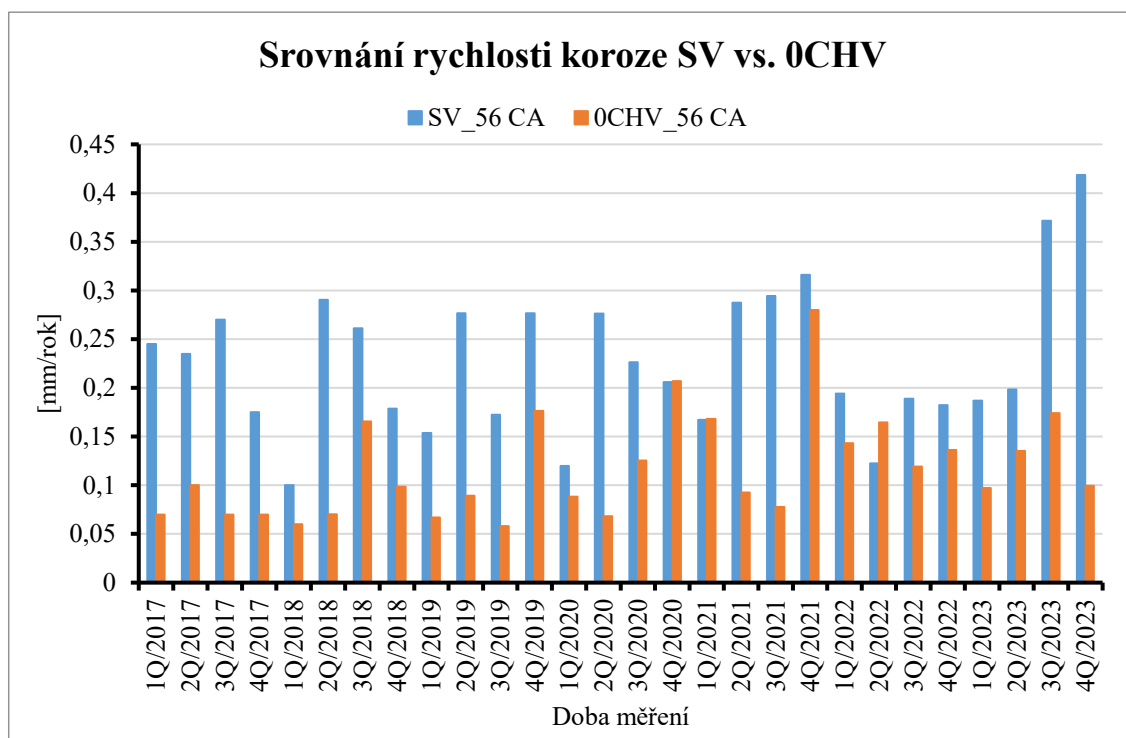
Obrázek 15 Korelace úsad u obou typů materiálu ve všech sledovaných okruzích (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů

Kromě toho se dá předpokládat, že čím vyšší bude množství úsad, tím vyšší bude i míra koroze. Stejnou metodou korelační analýzy byl tento trend potvrzen u všech sledovaných okruhů i u obou sledovaných materiálů. Zjištěné korelační koeficienty (viz obr. 16, 23 a 24) jsou podobné jako u korelace mezi vlastnostmi obou materiálů. Graficky je to ilustrováno pro okruh 7CHV na obrázku 16, přičemž ostatní obrázky mají podobný průběh a jsou součástí přílohy P IV. (Obr. 23 a 24)



Obrázek 16 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v okruhu 7CHV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů

V dalším kroku byla zjišťována korelace mezi vlastnostmi surové vody (rychlost koroze, tvorba úsad) a oběma cirkulačními chladicími okruhy, jak 0CHV, tak 7CHV. Z grafu na obrázcích 25-28, které jsou k nahlédnutí v příloze P IV, je patrné, že mezi těmito parametry je prakticky nulová korelace. Nedá se říct, že by tyto vlastnosti surové vody přímo ovlivňovaly míru koroze a úsad v CCHV. Z obrázku 17 je však patrný rozdíl v rychlosti koroze mezi surovou vodou a 0CHV. Vyšší korozní rychlost vstupní surové vody v porovnání s chladicími vodami je nejpravděpodobněji důsledek přítomnosti CO_2 , který způsobuje vyšší korozivní agresivitu vstupní vody. Zahuštěním vstupní vody odparem na chladicích věžích dochází ke zvýšení pH ve vodách chladicího okruhu. Tím se potlačuje agresivní forma CO_2 a převládají formy hydrogenuhličitanů a uhličitanů vápenatých a hořečnatých. Patrný je tedy i jejich rozdíl z hlediska pH a RSI. pH vstupní vody je cca 7,5 a Ryznarův stabilizační index (RSI) je vyšší než 8,5. Tato hodnota RSI u surové vody znamená, že SV má tendenci působit korozivně. U cirkulačních chladicích vod, která je oproti vstupní surové vodě cca 2,5krát zakoncentrovaná, je pH nad 8,3 a RSI je nižší než 7,5. Tyto parametry jednoznačně poukazují na to, že CCHV mají složení podporující tvorbu karbonátových nánosů.



Obrázek 17 Srovnání rychlosti koroze mezi SV a 0CHV u materiálů CA

Ke konci roku 2023 je dávkován do chladicího okruhu 0CHV bezfosfátový stabilizátor tvrdosti, aby bylo možné porovnávat jeho účinnost s okruhem 7CHV, kde se stabilizátor nedávkuje. Dle dosavadních měření za čtyři měsíce z roku 2024 je pozorován jeho pozitivní vliv na snižování přítomnosti Ca na povrchu korozních kuponu. V 0CHV je jeho koncentrace cca o 40% nižší než u 7CHV, což je znázorněno v tabulce 6. Z dosavadních měření plyne, že zastoupení CaCO_3 v nánosech po dávkování stabilizátoru je menší než 1%, přičemž hlavní nánosy jsou tvořeny oxidačními produkty složení materiálu terciárního okruhu chladicích vod.

ZÁVĚR

V práci jsou prezentovány výsledky z monitorování rychlosti koroze a hmotnosti nánosů ve vstupní surové vodě z vodního díla Dalešice-Mohelno a cirkulačních chladicích okruzích terciární technologie Jaderné elektrárny Dukovany. Cílem práce bylo zhodnotit, zda rychlost koroze a tvorba nánosů na vnitřních plochách technologie má stabilní, rostoucí nebo klesající trend.

Z naměřených údajů je evidentní nižší korozní rychlost chladicích vod v porovnání se surovou vodou. Korelační analýza nicméně nepotvrdila příčinný vztah mezi vlastnostmi surové vody a cirkulačními chladicími vodami. Hlavní příčinou rozdílu mezi surovou vodou a cirkulačními chladicími vodami je tedy hlavně zakoncentrování chladicí vody. Tomu odpovídá i fakt, že v chladicích vodách se zvyšuje pH nad hodnotu 8,3. V této oblasti hodnot pH, převládají v chladicích vodách formy hydrogenuhličitanů a uhličitanů, a tím je eliminována agresivní forma kyseliny uhličitě.

Z naměřených dat dále vyplynula rozdílná rychlost koroze a tvorby úsad v okruhu 0CHV a 7CHV. To koreluje s rozdílnou efektivitou chlazení v těchto okruzích. Zároveň byl v obou okruzích pozorován pokles obou parametrů (koroze, úsady), což koreluje s implementací vylepšené technologie věží.

Nánosy na vnitřních plochách technologie jsou způsobeny depozicí korozních produktů materiálu zařízení terciárního okruhu. Zvláštní pozornost je věnována nánosům uhličitanu vápenatého, který se v oblasti provozního intervalu pH 8,3 – 8,9 z chladicí vody uvolňuje a usazuje v technologii. Proto je postupně aplikován stabilizátor. Přípravky k stabilizaci tvrdosti na bázi fosfátu v recipientu řeky Jihlava jsou zakázány Krajským úřadem Vysočina. Bezfosfátové přípravky k stabilizaci nejsou zatím dostatečně prověřené pro aplikaci v tak rozsáhlých provozech, jakým je provoz chladicích vod v Jaderné elektrárně Dukovany. Zde se předpokládají pouze dispergační účinky k hydrataci molekul uhličitanu vápenatého. Z dosavadního krátkého monitoringu pro porovnání mezi ošetřovaným okruhem 0CHV a neošetřovaným okruhem 7CHV plyne, že jeho aplikací by tvorba nánosů uhličitanu vápenatého měla mít klesající trend. Prozatímní data naznačují, že poklesne i celková tvorba nánosů.

Změny v trendech rychlosti koroze a v množství nánosů lze z monitorovaných údajů pozorovat v závislosti na tepelném zatížení chladicích okruhů. Pokud je tepelné zatížení větší, resp. výroba elektrické energie je vyšší, pak je trend rychlosti koroze a tvorba nánosů větší. Od roku 2024 se budou zvyšovat tepelné výkony bloků o cca 2,3 %. Kdyby se nedávkoval stabilizátor tvrdosti, tak by se dal předpokládat postupný rostoucí trend rychlosti koroze a tvorby nánosů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HÜBNER, Pavel. *Úprava vody v energetice: Pavel Hübner. 2., přeprac. a rozš. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-873-3
- [2] LI, Jjalin; CHEN, Lijuan; WEI, Bo; SUN, Cheng a XU, Jin. Microbiologically influenced corrosion of circulating cooling systems in power plants. *Arabian Journal of Chemistry*. 2024, roč. Issue 2, č. Volume 17, s. 1-2. ISSN 1878-5352.
- [3] KYSELA, Ladislav a TOMČALA, Jiří. *Vodní hospodářství v energetice. 2. vyd.* Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1726-2
- [4] ŠKRANC, K. *SEKUNDÁRNÍ ČÁST JE VVER 440: učební texty pro přípravu personálu JE.* Centrum přípravy personálu Brno, 2016
- [5] CIPRA, Svatopluk. *Vodní režim sekundárního okruhu chlazení bloků VVER 440 a 1000MW: Technicko-normativní dokument.* Technicko-normativní dokument. Ev.č.: DITI 302/527. 2009
- [6] MA, Huan; CAI, Liang a SI, Fengqi. Thermo-economic analysis of the impact of the interaction between two neighboring dry cooling towers on power generation of dual thermal power units and the energy-efficient operation strategy. *Applied Thermal Engineering*. 2024, roč. 2024, č. Volume 240, s. 2-3. ISSN 1359-4311
- [7] BARTŮNĚK, David. *Chemie JE II VVER 440: učební texty pro přípravu personálu JE.* Centrum přípravy personálu Brno, 2023.
- [8] MARŠÁLEK, Blahoslav. *KOMPLEXNÍ INFORMACE O ZPŮSOBU ELIMINACE ŘAS V CHV - EDU.* 2008.
- [9] MARŠÁLEK, Blahoslav; POLCAROVÁ, Alena a MARŠÁLKOVÁ, Eliška. *HYDROBIOLOGICKÉ A EKOTOXIKOLOGICKÉ HODNOCENÍ ALGICIDNÍCH APLIKACÍ PROTI NÁROSTŮM VLÁKNITÝCH ŘAS V CHLADICÍCH VODÁCH EDU: Závěrečná zpráva.* Brno, 2023.
- [10] *Algiflash: bezpečnostní list.* 11/2018. 2018
- [11] KOBZOVÁ, Alena; SKÁLA, Martin a ČÍHALOVÁ, Helena. *Optimalizace korozních jevů v rozvodech a chemická stabilizace chladicích okruhů JE Dukovany: Technická zpráva ÚJV ŘEŽ. Technická zpráva. Etapa 5: Technicko-normativní dokument.* 2019. ÚJV-DITI2302-653
- [12] TRICHKOVA, Teodora A; KOZUHAROV, Dimitar St.; HUBENOV, Zdravko K.; BOTEV, Ivan Sl.; ZIVKOV, Mladen T. et al. Characteristics of zebra mussel (*Dreissena*

polymorpha) populations in infested reservoirs. *Northwest Bulgaria, Journal of Natural History*. 2008, roč. 2008, č. 42, s. 5-8. ISSN 619-631.

[13] BERAN, Luboš. *Vodní měkkýši ČR*. Metodika Českého svazu ochránců přírody. Vlašim: ZO ČSOP Vlašim, 1998. ISBN isbn80-902469-4_x.

[14] LAJTNER, Jasna; MARUŠIĆ, Zrinka; KLOBUČAR, Göran I.V; MAGUIRE, Ivana a ERBEN, Radovan. Comparative shell morphology of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha* in the Drava river (Croatia). *Biologia. Section A. Section B. Section C, Botany. Zoology. Cellular and molecular biology*. 2004, roč. 59, č. 5, s. 595-600. ISSN 1335-6399.

[15] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Česká matice technická (Academia). Praha: Academia, 1999. ISBN 80-200-0671-0.

[16] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin: vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické*. 3., přeprac a dopln. vyd. Praha: SNTL, 1984.

[17] BARTONÍČEK, Robert. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. 1966. Praha: Academie, 1966.

[18] KREJČÍ, Stanislav. *Protikorozi ochrana kovových konstrukcí a strojírenských zařízení organickými povlaky, anorganickými nekovovými povlaky a kovovými povlaky*. Brno: TESYDO, 2017. ISBN 978-80-87102-18-3.

[19] BHAMJI, Raeesa; OWEN, Joshua; HUGGAN, Michael; MARCELIN, Sabrina; NORMAND, Bernard et al. Electrochemical Investigation on localised corrosion under silica sand deposit layers of carbon steel within a bespoke test cell. Online. *Corrosion Science*. 2023, roč. 2023, č. 111744, article Volume 228, s. s.2. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111744>. [cit. 2024-01-16].

[20] PTÁČEK, Luděk, 2002. *Nauka o materiálu II*. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 80-7204-248-3.

[21] HADZIMA, B. a LIPTÁKOVÁ, T. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilinská univerzita v Žilíně. EDIS, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.

[22] SUCHÁNEK, Jan, 2014. *Erozivní opotřebení materiálů*. Praha: České vysoké učení technické v Praze. ISBN 978-80-01-05532-8.

[23] HLUCHÝ, Miroslav a HANĚK, Václav. *Strojírenská technologie 2*. Praha: Scientia, 1999. ISBN ibn80-7183-127-1.

[24] CHOVANCOVÁ, Marta. *Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov*. Edícia vysokoškolských učebníc. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010. ISBN 978-80-227-3378-6.

[25] CHOVANCOVÁ, Marta; ŠPIRK, Eugen a FELLNER, Pavel. *Základy korózie a povrchovej úpravy kovových materiálov*. Edícia skript. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2002. ISBN 80-227-1688-X.

[26] BAŠUS, Karel. *Technická příručka pro pracovníky oboru úprav vody*. 2. přeprac. vyd. Praha: ČKD Dukla, 1981.

[27] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984.

[28] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.

[29] ESLAMIAN, Hosei; JAVIDI, Mehdi; ZAMANI, Mohammad Reza; DANA, Mohammad Mahdi a MANSOORI, Eghbal. Effect of pulsed current cathodic protection on pipeline steel API 5L X65 corrosion mitigation: An investigation and machine learning-assisted modeling. *Corrosion Communications*. 2023, roč. 12, č. Volume 12, s. 29-45. ISSN 2667-2669.

[30] VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-741-5.

[31] ZEHRA, Saman; MOBIN, Mohammad a ASLAM, Ruby. *Corrosion prevention and protection methods*. CHAPTER 2. Elsevier, 2022. ISBN 9780323911764.

[32] KREJČÍ, Stanislav. *Protikorozní ochrana kovových konstrukcí a strojírenských zařízení organickými povlaky, anorganickými nekovovými povlaky a kovovými povlaky*. Brno: TESYDO, 2017. ISBN 978-80-87102-18-3.

[33] LIU, Changyang; WANG, Jinghong; YANG, Yujie; YAO, Xinran; SUN, Jiapeng et al. Fabrication of calcium carbonate coating on magnesium-neodymium alloy for mitigation of corrosion in simulated concrete pore solution. Online. *Smart Materials in Manufacturing*. 2024, roč. 100039, č. Volume 2, s. 1-2. ISSN 2772-8102. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.smmf.2023.100039>. [cit. 2024-01-12].

[34] WANG, Qiuji; GONG, Haiyan; FU, Zhongheng a ZHANG, Dawei. Automatic detection of carbon steel corrosion degree based on image identification.

Online. *Computational Materials Science*. 2024, roč. 112717, č. Volume 233, s. 2-3. ISSN 0927-0256. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112717>. [cit. 2024-01-12].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CCHV	Cirkulační chladicí vody
CHV	Chladicí vody
VD	Vodní dílo
TVD	Technická voda důležitá
TVN	Technická voda nedůležitá
TV	Technické vody
EDU	Elektrárna Dukovany
SV	Surová voda
RSI	Ryznarův stabilizační index

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Korozní smyčka.....	29
Obrázek 2 Připravené korozní kupony pro expozici	30
Obrázek 3 Vyjmutí exponovaného kuponu z korozní smyčky.....	31
Obrázek 4 Vložení nového kuponu do korozní smyčky	31
Obrázek 5 Kupon po expozici	32
Obrázek 6 Vzorky z korozních kuponů určené k analýze	33
Obrázek 7 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	34
Obrázek 8 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB v chladícím okruhu 0CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.....	35
Obrázek 9 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB v chladícím okruhu 7CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.....	35
Obrázek 10 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB v chladícím okruhu 7CHV s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	36
Obrázek 11 Grafické srovnání hmotnosti úsad u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	37
Obrázek 12 Grafické srovnání rychlosti koroze u kuponů CA a CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	38
Obrázek 13 Rychlost koroze v okruhu 0CHV a 7CHV u obou typů materiálu (spojnicové grafy, levá vertikální osa) vzhledem k roční výrobě elektrické energie (sloupcový graf, pravá vertikální osa)	39
Obrázek 14 Korelace koroze u obou typů materiálu ve všech sledovaných okruzích (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů (*pro 7CHV zjištěn korelační koeficient po vyřazení odlehlých hodnot)	41
Obrázek 15 Korelace úsad u obou typů materiálu ve všech sledovaných okruzích (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů.....	41
Obrázek 16 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v okruhu 7CHV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů	42
Obrázek 17 Srovnání rychlosti koroze mezi SV a 0CHV u materiálů CA.....	43
Obrázek 18 Korelace mezi hodnotami z analýz kuponů	59
Obrázek 19 Grafické srovnání hmotnosti úsad mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CA s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	60
Obrázek 20 Grafické srovnání rychlosti koroze mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CA s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.....	60

Obrázek 21 Grafické srovnání hmotnosti úsad mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.	61
Obrázek 22 Grafické srovnání rychlosti koroze mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.....	61
Obrázek 23 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v okruhu 0CHV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů	62
Obrázek 24 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v SV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů	62
Obrázek 25 Graf množství úsad v okruhu 0CHV proti množství úsad v SV, pro oba typy materiálů	63
Obrázek 26 Graf množství úsad v okruhu 7CHV proti množství úsad v SV, pro oba typy materiálů	63
Obrázek 27 Graf rychlosti koroze v okruhu 0CHV proti rychlosti koroze v SV, pro oba typy materiálů	64
Obrázek 28 Graf rychlosti koroze v okruhu 7CHV proti rychlosti koroze v SV, pro oba typy materiálů	64

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Parametry CCHV, včetně četnosti a provozních hodnot	15
Tabulka 2 Chemické složení přísad v oceli korozních kuponů	29
Tabulka 3 Frekvence výměny a materiál kuponu pro jednotlivé pozice okruhů 0CHV, 7CHV a SV.....	29
Tabulka 4 Průměrné hodnoty hmotnosti nánosů a rychlosti koroze v 0CHV a 7CHV	36
Tabulka 5 Průměrné rychlosti koroze vzhledem k celkové výrobě elektrické energie	38
Tabulka 6 Množství Ca v nánosech 0CHV s dávkováním stabilizátoru v porovnání s 7CHV bez stabilizátoru	39
Tabulka 7 Množství úsad a rychlost koroze v okruhu 0CHV u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023	54
Tabulka 8 Množství úsad a rychlost koroze v okruhu 7CHV u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023	55
Tabulka 9 Množství úsad a rychlost koroze v surové vodě u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023	56
Tabulka 10 Výsledky analýz 0CHV	57
Tabulka 11 Výsledky analýz 7CHV	58

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Tabulky hmotnosti úsad a rychlosti koroze, včetně grafického porovnání

Příloha P II: Výsledky analýz z očištěných kuponů CA metodou ICP-OES včetně grafické korelace

Příloha P III: Porovnání rychlosti koroze a hmotnosti úsad mezi okruhy 0CHV a 7CHV u obou typů materiálů

Příloha P IV: Grafy korelace

PŘÍLOHA P I: HMOTNOST ÚSAD A RYCHLOST KOROZE

Tabulka 7 Množství úsad a rychlost koroze v okruhu 0CHV u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023

Interval	Hmotnost úsad		Rychlost koroze	
	0CHV_56 CA	0CHV_56 CB	0CHV_56 CA	0CHV_56 CB
1Q/2017	2,8474	2,396	0,07	0,055
2Q/2017	3,534	4,0485	0,1	0,1
3Q/2017	4,0767	3,5095	0,07	0,07
4Q/2017	4,394	4,0024	0,07	0,06
1Q/2018	2,0416	3,2177	0,06	0,105
2Q/2018	3,1336	4,6801	0,0703	0,13
3Q/2018	5,8435	3,7833	0,1655	0,0713
4Q/2018	3,0608	2,5088	0,0984	0,083
1Q/2019	2,2599	2,1131	0,0669	0,0762
2Q/2019	3,6482	3,4976	0,0894	0,0838
3Q/2019	1,2845	1,5798	0,0579	0,055
4Q/2019	3,9822	3,9414	0,1764	0,1745
1Q/2020	2,4976	3,1847	0,0881	0,0574
2Q/2020	3,9006	4,075	0,0683	0,0779
3Q/2020	4,3732	5,0574	0,1253	0,1556
4Q/2020	7,756	5,8768	0,2069	0,1796
1Q/2021	5,2206	5,2518	0,1682	0,1596
2Q/2021	3,7042	2,5851	0,0926	0,078
3Q/2021	3,428	3,1702	0,0777	0,0781
4Q/2021	6,9224	8,1819	0,2798	0,3092
1Q/2022	3,2708	3,9976	0,1433	0,1044
2Q/2022	4,3515	5,9671	0,1646	0,2292
3Q/2022	5,2831	7,3696	0,1191	0,2306
4Q/2022	6,5922	5,5353	0,1361	0,13
1Q/2023	4,2907	2,6995	0,097	0,0774
2Q/2023	5,6667	4,9185	0,1352	0,1504
3Q/2023	6,2781	6,6887	0,1741	0,1849
4Q/2023	3,9152	2,317	0,0994	0,0702
Průměr	<u>4,1985</u>	<u>4,1484</u>	<u>0,1168</u>	<u>0,1192</u>

Tabulka 8 Množství úsad a rychlost koroze v okruhu 7CHV u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023

Interval	Hmotnost úsad		Rychlost koroze	
	7CHV_56 CA	7CHV_56 CB	7CHV_56 CA	7CHV_56 CB
1Q/2017	2,92	1,9571	0,055	0,04
2Q/2017	5,0876	3,0152	0,075	0,05
3Q/2017	4,9749	9,8398	0,09	0,35
4Q/2017	5,1937	5,3074	0,1	0,09
1Q/2018	2,9438	3,0612	0,05	0,05
2Q/2018	4,4953	3,8064	0,0768	0,06
3Q/2018	3,9954	3,371	0,0781	0,066
4Q/2018	4,986	3,3579	0,1249	0,089
1Q/2019	3,4095	3,4012	0,0845	0,0733
2Q/2019	2,8717	3,414	0,0876	0,1022
3Q/2019	1,1321	2,4738	0,0496	0,0845
4Q/2019	3,5911	6,5715	0,1044	0,2455
1Q/2020	3,4434	2,9769	0,1176	0,0925
2Q/2020	5,4673	4,0101	0,115	0,1513
3Q/2020	4,5784	4,5202	0,1257	0,1323
4Q/2020	7,5423	10,0393	0,1669	0,1294
1Q/2021	5,7458	3,6426	0,1659	0,1067
2Q/2021	1,6815	2,281	0,067	0,082
3Q/2021	5,0036	5,9652	0,1463	0,2008
4Q/2021	4,5027	3,0548	0,1178	0,0789
1Q/2022	5,2024	4,6494	0,1201	0,1154
2Q/2022	5,2739	4,4314	0,1541	0,1234
3Q/2022	4,1784	4,4437	0,1036	0,1049
4Q/2022	6,483	6,7856	0,1834	0,2163
1Q/2023	3,4616	3,4629	0,1063	0,0912
2Q/2023	5,0154	4,8432	0,1362	0,1359
3Q/2023	4,1541	4,1811	0,0876	0,0819
4Q/2023	4,9825	3,224	0,0928	0,0682
Průměr	4,3685	4,3603	0,1065	0,1147

Tabulka 9 Množství úsad a rychlost koroze v surové vodě u dvou typů materiálu v období 2017 – 2023

Interval	Hmotnost úsad		Rychlost koroze	
	SUROVA_56 CA	SUROVA_56 CB	SUROVA_56 CA	SUROVA_56 CB
1Q/2017	4,7533	4,4707	0,245	0,195
2Q/2017	5,4468	4,2985	0,235	0,165
3Q/2017	8,0994	9,0803	0,27	0,31
4Q/2017	5,9905	5,7744	0,175	0,235
1Q/2018	3,375	4,0969	0,1	0,16
2Q/2018	7,422	6,7485	0,2905	0,28
3Q/2018	7,1278	9,1738	0,261	0,289
4Q/2018	5,6813	7,6404	0,1785	0,2612
1Q/2019	4,7381	5,4101	0,1535	0,1624
2Q/2019	7,92	8,0178	0,2767	0,27
3Q/2019	6,4488	9,1125	0,1725	0,3028
4Q/2019	8,1789	9,9274	0,2767	0,3339
1Q/2020	2,854	3,7127	0,1199	0,1284
2Q/2020	6,7708	10,3405	0,2763	0,3048
3Q/2020	6,9436	7,8552	0,2263	0,2634
4Q/2020	3,8244	5,3	0,2059	0,1875
1Q/2021	3,7179	4,2334	0,167	0,1536
2Q/2021	8,5565	6,731	0,2873	0,2102
3Q/2021	8,7334	9,1306	0,2945	0,2832
4Q/2021	8,1741	8,4108	0,3159	0,2731
1Q/2022	4,4464	3,5982	0,194	0,1268
2Q/2022	3,0329	2,9453	0,1226	0,1095
3Q/2022	6,5639	7,5485	0,1889	0,2238
4Q/2022	6,6431	5,219	0,1824	0,1605
1Q/2023	2,7036	3,6411	0,1867	0,2403
2Q/2023	5,8951	4,1994	0,1982	0,2086
3Q/2023	7,1843	7,1595	0,3716	0,2963
4Q/2023	10,1427	8,0462	0,4187	0,359
Průměr	6,1203	6,4937	0,2282	0,2319

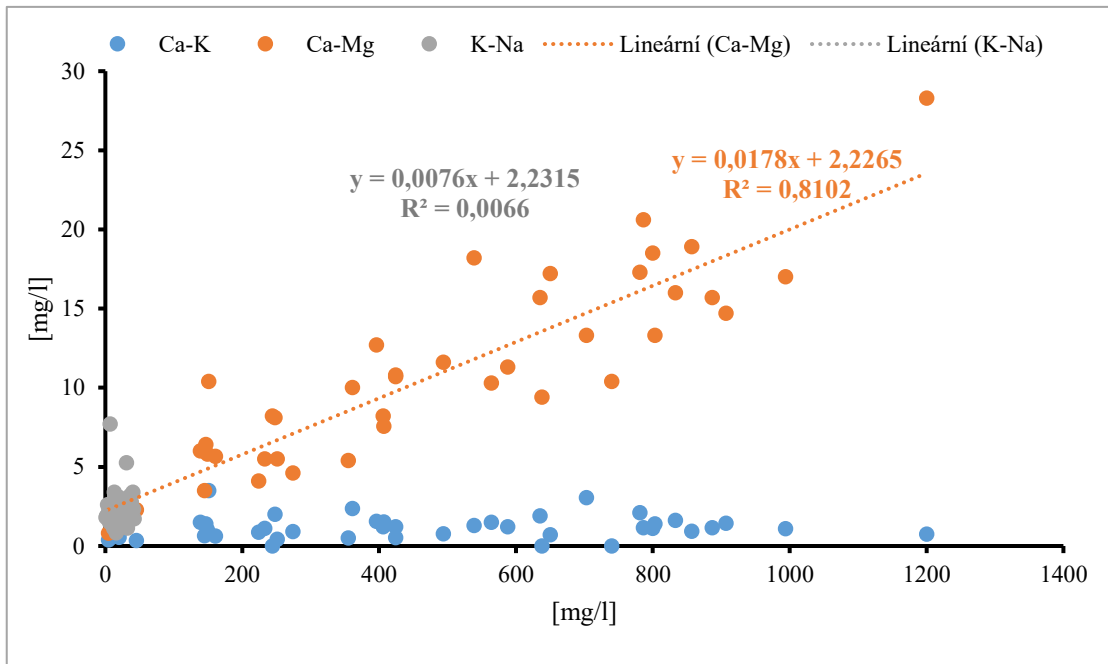
PŘÍLOHA P II: VÝSLEDKY ANALÝZ Z OČIŠTĚNÝCH KUPONŮ CA METODOU ICP-OES VČETNĚ GRAFICKÉ KORELACE

Tabulka 10 Výsledky analýz 0CHV

Datum odběru	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	SiO2 [mg/l]
05.01.2017	564	1,5	10,3	1,8	110
01.03.2017	244	<0,10	8,2	1,9	105
27.04.2017	233	1,1	5,5	2,6	166
22.06.2017	638	<0,10	9,4	2	102
17.08.2017	857	0,92	18,9	2,3	120
12.10.2017	740	<0,10	10,4	1,5	96,8
07.12.2017	1200	0,75	28,3	7,7	159
01.02.2018	274	0,9	4,6	1,9	100
28.03.2018	224	0,87	4,1	1,8	80,8
23.07.2018	803	1,4	13,3	2,3	66
04.01.2019	149	1	5,8	1,8	178
26.04.2019	151	3,5	10,4	3,4	249
21.06.2019	424	0,53	10,7	1,5	95,2
16.08.2019	800	1,1	18,5	2,4	134
13.12.2019	355	0,5	5,4	1,6	103
31.01.2020	145	0,64	3,5	2	173
05.06.2020	406	1,2	8,2	3,1	225
31.07.2020	781	2,1	17,3	3	104
25.09.2020	251	0,42	5,5	1,3	129
20.11.2020	248	2	8,1	2,5	234
15.01.2021	424	1,2	10,8	2,4	284
11.03.2021	539	1,3	18,2	2,6	251
06.05.2021	139	1,5	6	2,4	325
01.07.2021	494	0,77	11,6	1,8	193
26.08.2021	635	1,9	15,7	1,9	145
21.10.2021	588	1,2	11,3	2,2	137
16.12.2021	147	1,4	6,4	2	348
10.02.2022	45,5	0,334	2,29	1,59	270
07.04.2022	361	2,37	10	5,25	127
10.08.2022	786	1,14	20,6	2,76	148
21.09.2022	887	1,14	15,7	2,75	211
21.11.2022	994	1,09	17	3,02	205
11.01.2023	833	1,62	16	3,17	220
08.03.2023	907	1,43	14,7	2,7	145
05.05.2023	407	1,51	7,56	2,78	250
28.06.2023	396	1,55	12,7	2,36	197
22.08.2023	703	3,06	13,3	3,39	192
17.10.2023	161	0,627	5,65	2,33	259
13.12.2023	650	0,694	17,2	1,72	165

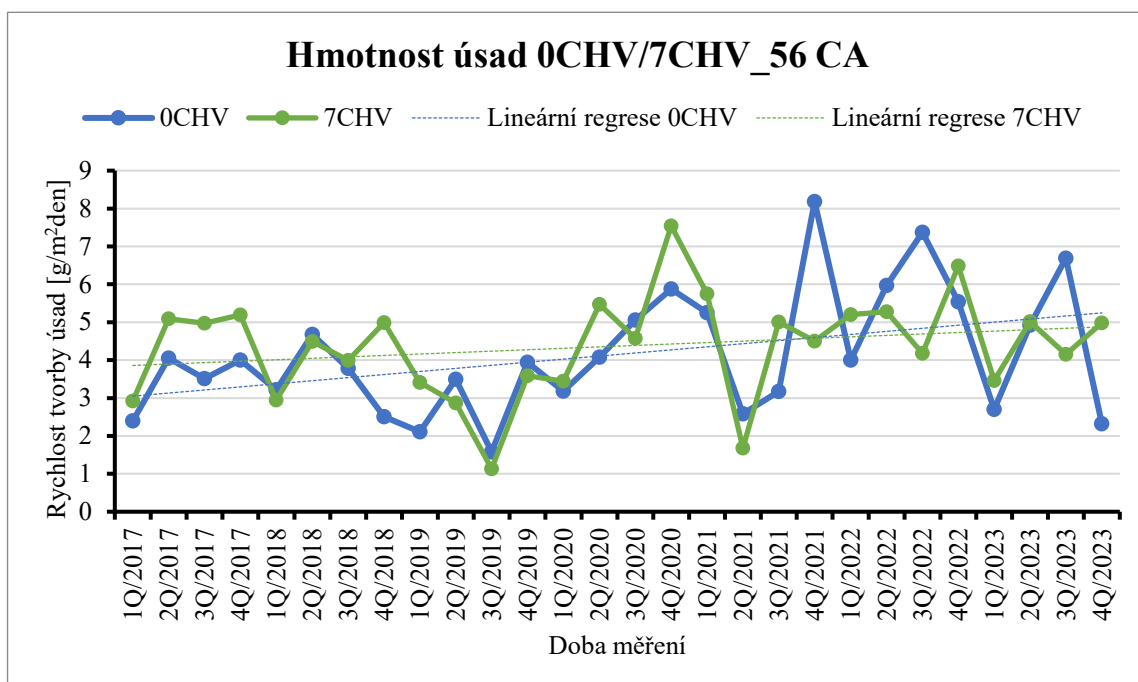
Tabulka 11 Výsledky analýz 7CHV

Datum odběru	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	SiO ₂ [mg/l]
01.03.2017	533	<0,10	8,2	2,1	115
27.04.2017	929	1,2	15	2,9	152
22.06.2017	857	<0,10	16,4	2,4	137
17.08.2017	646	0,41	19,4	2,1	140
12.10.2017	741	0,94	24,8	3,1	147
07.12.2017	910	6,2	17,8	4,5	132
01.02.2018	813	3,6	13,9	6	96,4
28.03.2018	623	1,6	11	2,4	94,9
25.05.2018	947	1,9	16,4	2,4	115
23.07.2018	1180	0,98	20,1	2,8	126
04.01.2019	627	1,9	12,4	4,8	124
01.03.2019	629	1,1	11,4	2,4	96
26.04.2019	537	0,89	9,7	2,4	134
21.06.2019	553	1,1	14,3	2,4	109
13.12.2019	591	0,74	14,4	2,4	132
05.06.2020	475	1,4	15,5	3,2	103
31.07.2020	1010	1,3	27,9	3,5	175
20.11.2020	135	1,2	4,1	2,4	70,8
15.01.2021	831	2,1	31,4	2,6	174
11.03.2021	628	1	16,4	2,4	212
06.05.2021	162	0,79	8,1	1,9	99,9
26.08.2021	115	1,2	6,2	1,5	43,6
21.10.2021	417	0,67	8,9	1,8	122
16.12.2021	58	0,77	3,9	1,5	30,5
10.02.2022	670	1,48	19,9	3,27	161
07.04.2022	801	1,51	23,5	3,58	179
02.06.2022	88,7	0,569	4,11	1,36	255
10.08.2022	608	0,966	12,6	2,04	152
21.09.2022	640	0,719	12,3	1,87	183
21.11.2022	364	0,569	7,48	1,73	163
11.01.2023	104	1	4,83	1,59	156
08.03.2023	145	1,09	3,79	1,89	173
05.05.2023	245	0,519	4,97	1,54	225
28.06.2023	336	0,649	7,42	1,63	218
22.08.2023	686	1,38	15,6	2,06	155
17.10.2023	791	1,39	13,8	2,43	150
13.12.2023	998	1,5	33,6	2,57	184

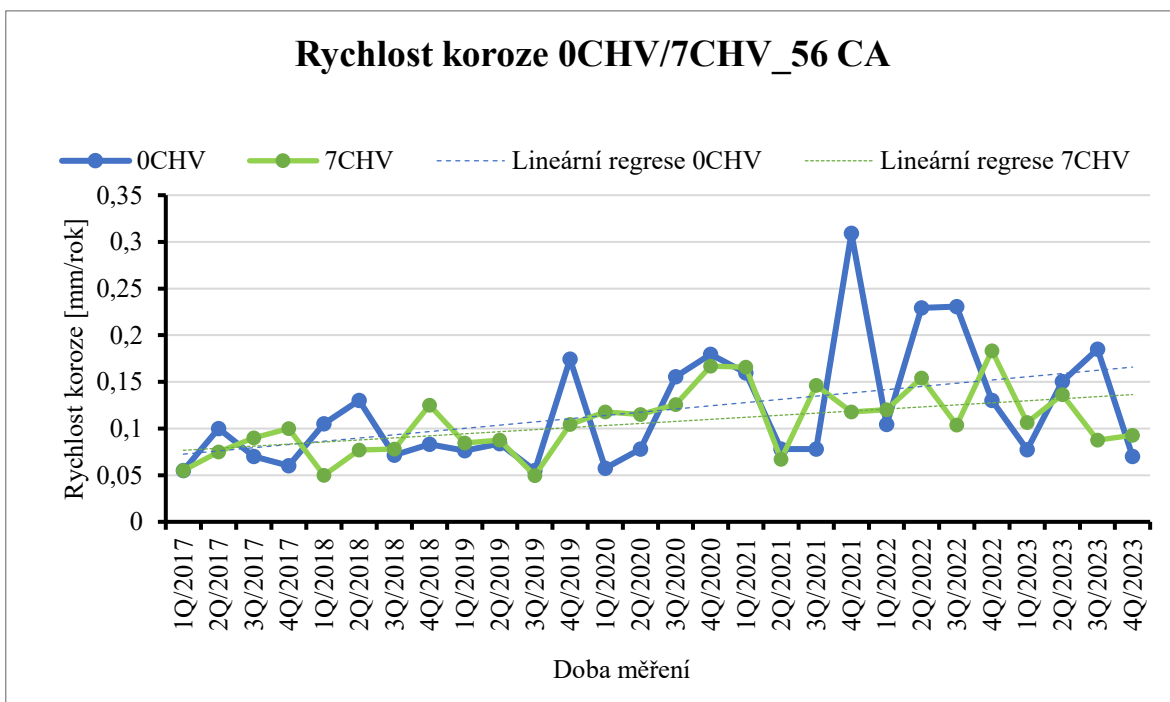


Obrázek 18 Korelace mezi hodnotami z analýz kuponů

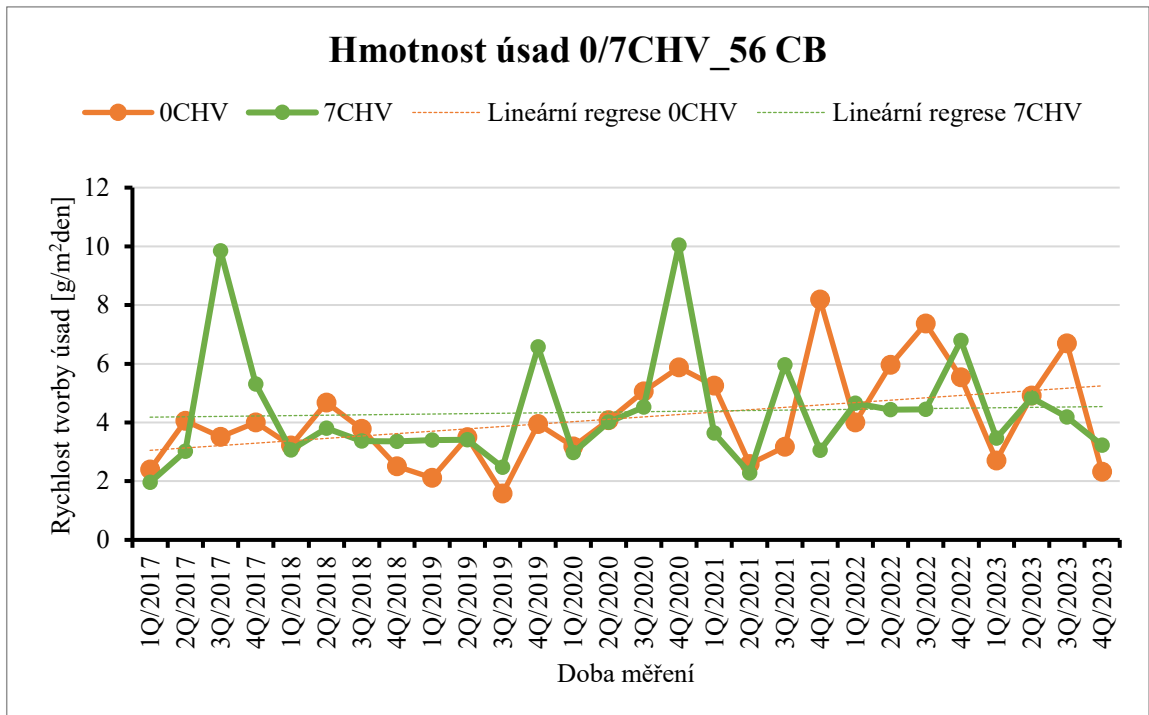
PŘÍLOHA P III: POROVNÁNÍ RYCHLOSTI KOROZE A HMOTNOSTI ÚSAD MEZI CHLADICÍMI OKRUHY 0CHV A 7CHV U OBOU TYPŮ MATERIÁLŮ



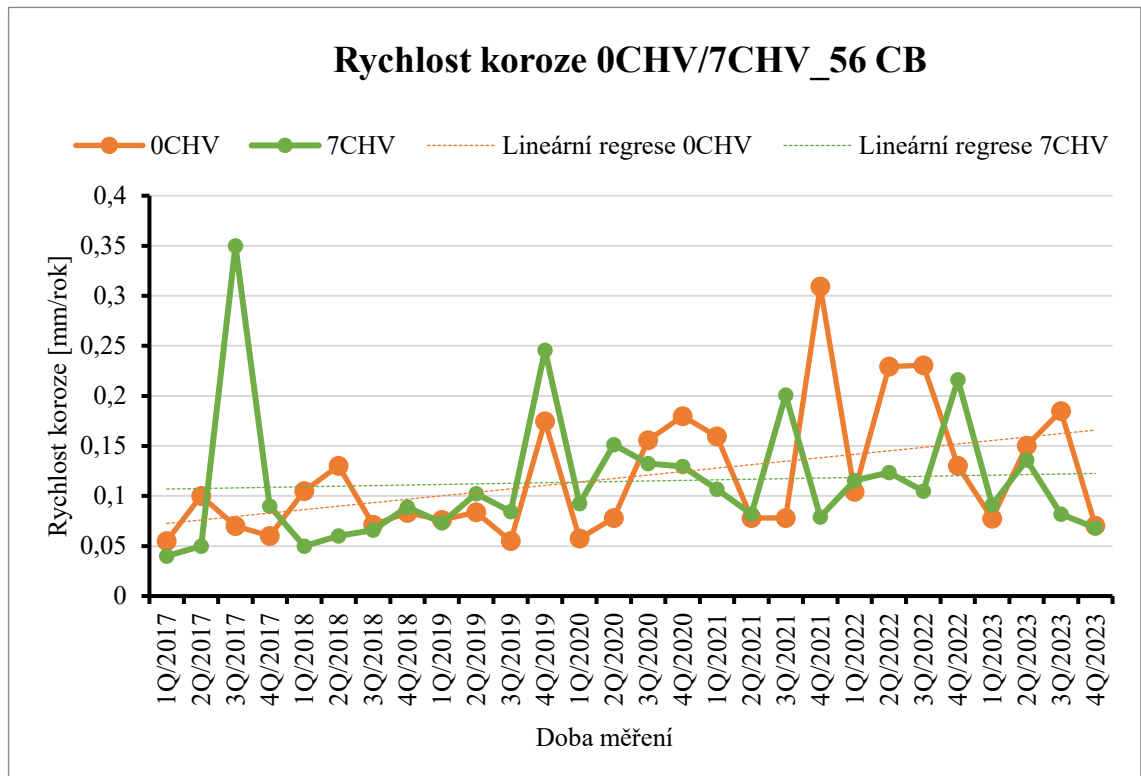
Obrázek 19 Grafické srovnání hmotnosti úsad mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CA s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.



Obrázek 20 Grafické srovnání rychlosti koroze mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CA s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.

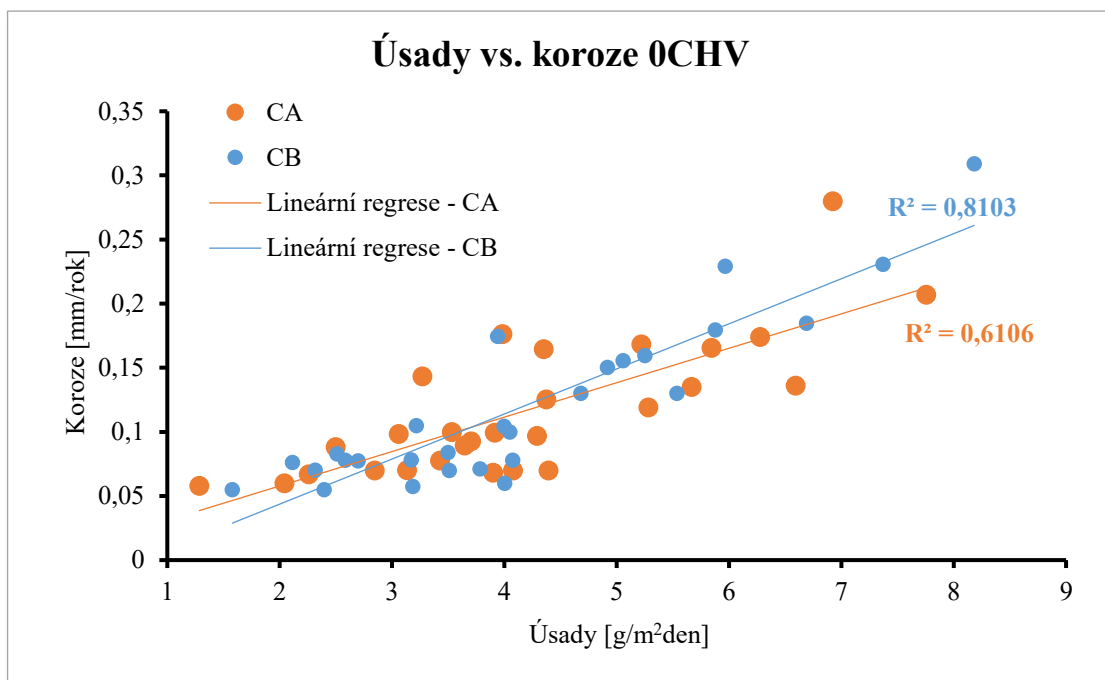


Obrázek 21 Grafické srovnání hmotnosti úsad mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.

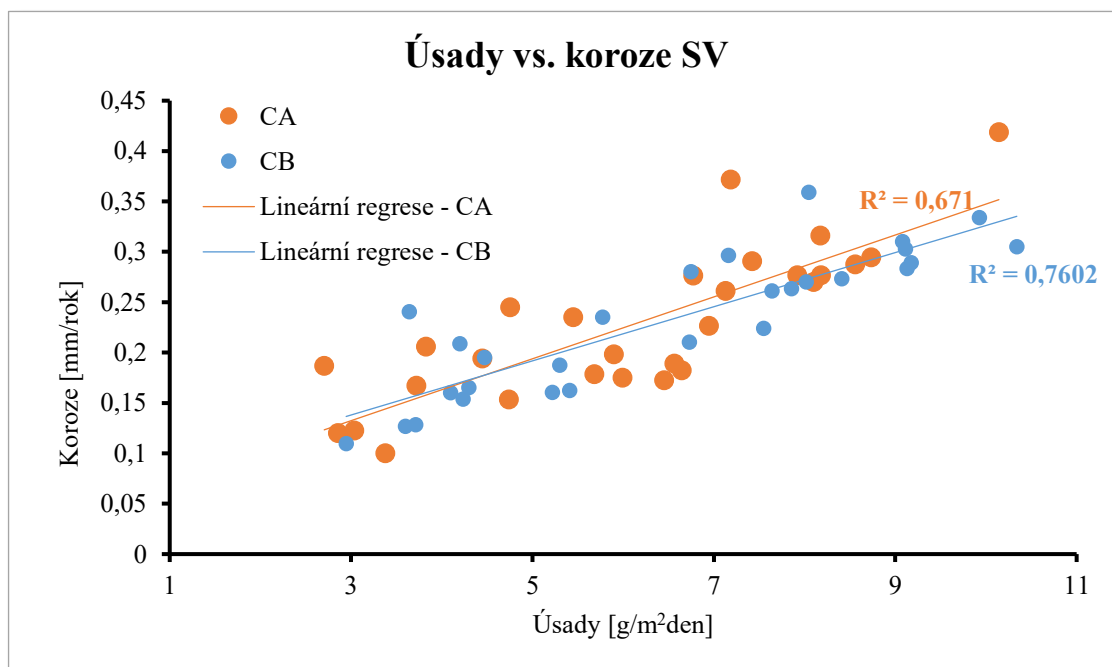


Obrázek 22 Grafické srovnání rychlosti koroze mezi 0CHV a 7CHV u kuponů CB s frekvencí měření 56 dnů. Tečkované čáry – lineární regrese získaných dat.

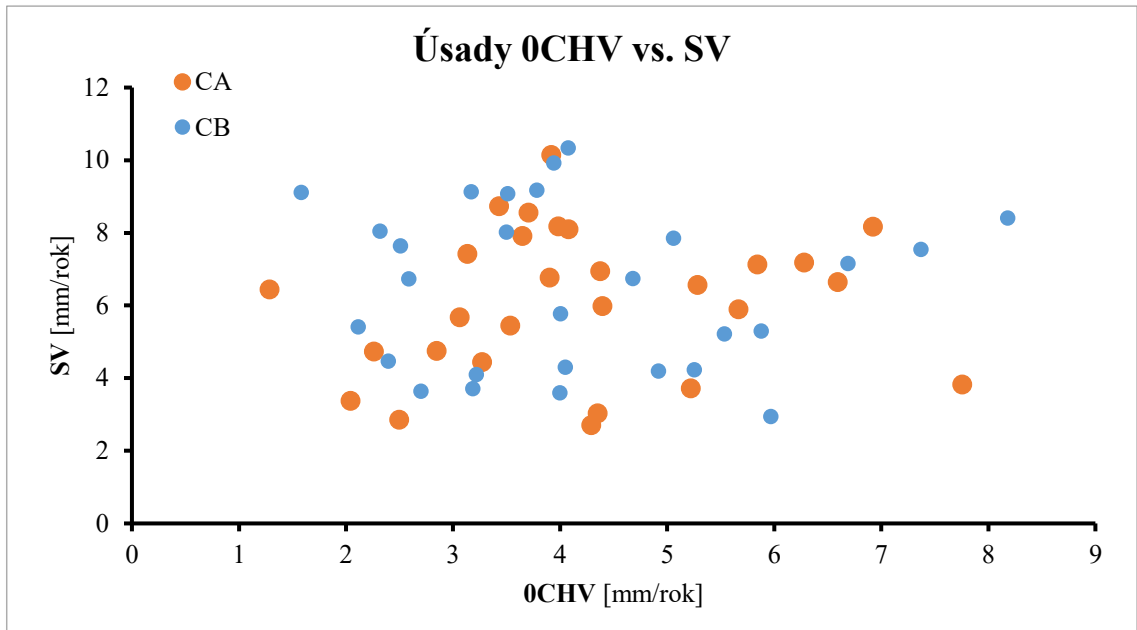
PŘÍLOHA P IV: GRAFY KORELACE



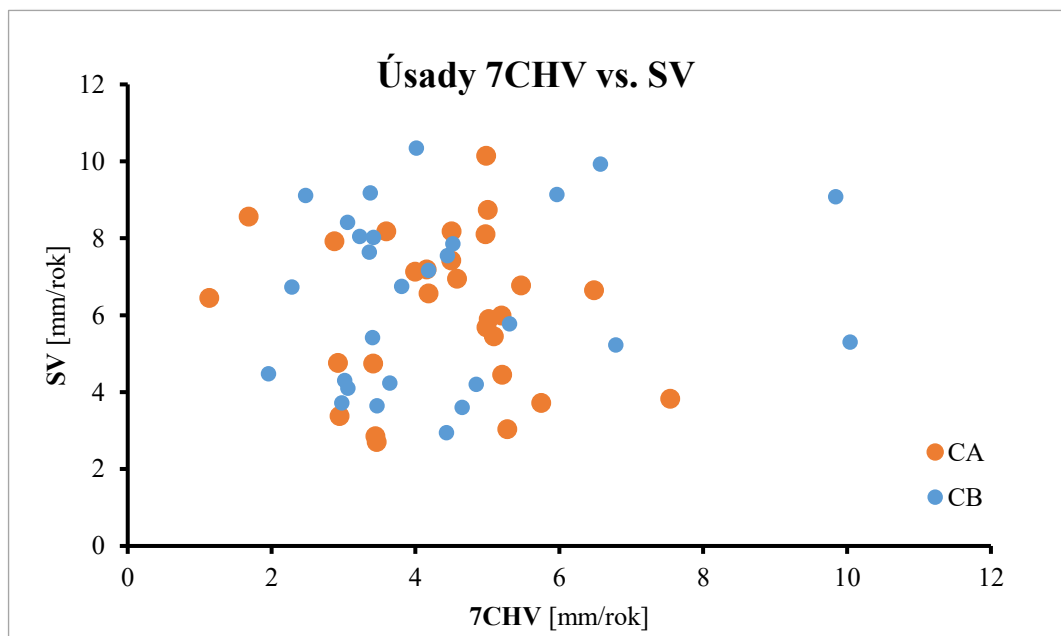
Obrázek 23 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v okruhu 0CHV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů



Obrázek 24 Korelace úsad vs. koroze u obou typů materiálů v SV (body) včetně lineární regrese (přímky) a korelačních koeficientů



Obrázek 25 Graf množství úsad v okruhu 0CHV proti množství úsad v SV, pro oba typy materiálů



Obrázek 26 Graf množství úsad v okruhu 7CHV proti množství úsad v SV, pro oba typy materiálů

