



Vodní hospodářství jaderných energetických zařízení

Něco málo chemie/ chemické reakce

Chemická reakce: děj při němž se jedny látky mění v druhé.
(elektronový obal)

Různá hlediska klasifikace

- podle tepelné bilance
 - ♦ endotermní (endotermické) – spotřebovávají teplo
 - ♦ exotermní (exotermické) – uvolňují teplo
- podle probíhajícího děje
 - ♦ neutralizace – kyselina a zásada reagují za vzniku soli a vody
 - $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
 - ♦ hydrolyza – opak neutralizace
 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - ♦ srážecí reakce – tvoří se prakticky nerozpustná látka, odstranění filtrací
 - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - ♦ oxidačně redukční reakce – dochází k výměně elektronů,
 - $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$,
 - $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$, $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

Něco málo chemie/ směsi a roztoky

- směsi – lze okem či mikroskopem rozpoznat jednotlivé složky a lze je fyzikálně oddělit
 - ♦ suspenze - částice pevných látek v kapalině
 - ♦ emulze – kapičky kapaliny v jiné kapalině
- roztoky – stejnorodé směsi rozpouštědla a rozpuštěné látky, které nelze oddělit fyzikálně
 - ♦ tuhé – slitiny, sklo
 - ♦ kapalné – surová voda
 - ♦ plynné – vzduch
- látky se vyskytují v roztoku ve formě částic, z nichž jsou tvořeny
 - ♦ z atomů
 - ♦ molekul
 - ♦ iontů

Něco málo chemie/ směsi a roztoky

Směsi i roztoky jsou disperzní soustavy

Podle velikosti částic lze dělit na:

- hrubé makrodisperzní – velikost částic nad 1000nm
- hrubé mikrodisperzní – velikost částic 500(200) až 1000nm, s vodou tvoří suspenze nebo emulze
- koloidní (nepravé roztoky) – velikost částic 1 až 500(200) nm, ve vodě tvoří gely
- analytické - velikost částic menší než 1nm
- pravé roztoky – látky rozptýleny ve formě molekul nebo iontů, rozměry maximálně řádově 10^{-1} nm

Něco málo chemie/ kyseliny a zásady, pH

Kyseliny, zásady a soli se ve vodném roztoku štěpí na elektricky nabitě částice - ionty

Ionty:

- anionty (aniony) – mají více elektronů než protonů a záporný náboj
 - kationty (kationy) – mají méně elektronů než protonů a kladný náboj
- ve formální molekule musí být součet nábojů iontů = 0
- Kyseliny – látky, které v prostředí (ve vodném) prostředí odštěpují vodíkový kationt
 - ♦ $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 - Zásady – látky, které jsou schopné vodíkový kationt přijímat (zvláštní skupinou jsou hydroxidy, které odštěpují hydroxidový aniont)
 - ♦ $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$

Něco málo chemie/ kyseliny a zásady, pH

Kyselost je způsobena přítomností vodíkových kationů v roztoku.

Diosocisce vody: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Iontový součin vody: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$\text{pH} = -\log(c\text{H}^+)$ kde $c\text{H}^+$ je molární koncentrace vodíkových iontů [mol/kg]

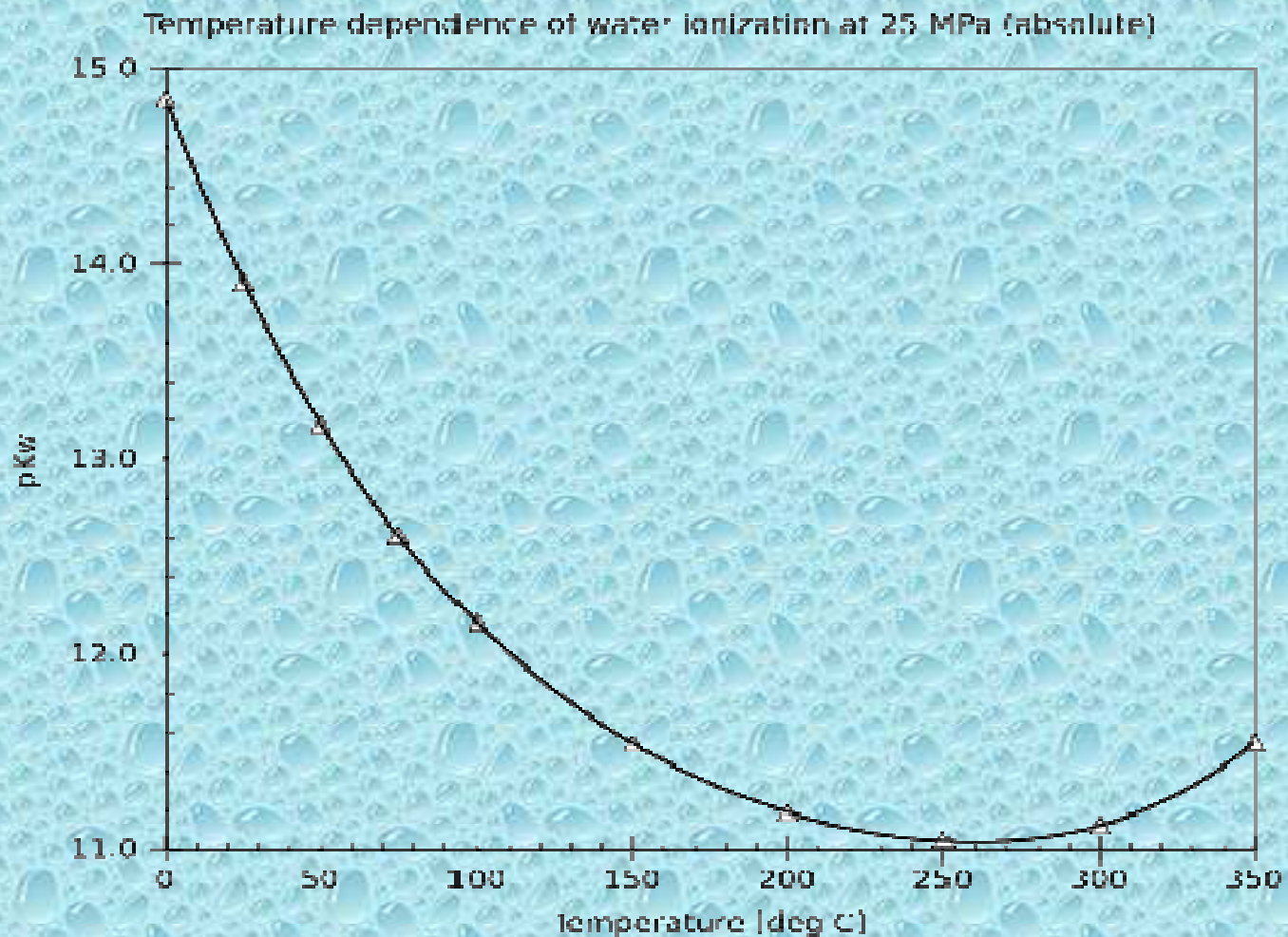
Stanovujeme pomocí pH stupnice od 0 do 14 při 25°C.

$\text{pH} = 7$ roztok je neutrální

$\text{pH} <$ roztok je kyselý

$\text{pH} >$ roztok je zásaditý

Teplotní závislost stupnice pH (pK_w):



Něco málo chemie/ soli, měrná el. vodivost, solnost

Soli bývají zpravidla ve vodě rozpuštěny ve formě tzv. pravých roztoků a jejich obsah můžeme udávat:

- koncentrací - hmotnostní podíl: mg/kg, $\mu\text{g/kg}$, ppm, ppb, ppt
- hmotnostní podíl v objemu: mg/l, g/m^3 ,
- molární vyjádření koncentrace: mol/l, mval/l (rozdíl mezi valem a molem)
- solností S_w v mval/kg

Obsah soli lze zjišťovat:

- odparem – odpaření 1kg vody při teplotě 105°C na tuhý zbytek
- měrnou elektrickou vodivostí – s rostoucí koncentrací solí v pásmu 0 až 2g/kg klesá měrný elektrický odpor v podstatě lineárně
- chemickou kvantitativní analýzou
- dalšími fyzikálními metodami

Něco málo chemie/ soli, měrná el. vodivost, solnost

Disociace na H⁺ a OH⁻ způsobuje malou, ale měřitelnou vodivost i u čisté vody, která závisí na teplotě.

Vodivost čisté vody je 0,055 μS/cm.

Koncentraci soli lze určovat dle vztahu: $\alpha_{si} = k_i \cdot \chi_t$ [mg/kg]

- vodivost lze měřit plynule a bez zpoždění (on-line informace), lze zaznamenávat naměřené údaje ⇒ značná výhoda pro provoz
- okamžitá informace o celkovém množství solí ve vodě
- vzorek nesmí obsahovat rozpuštěné plyny – ovlivnění vodivosti
- V energetice se setkáváme se 2 typy vodivosti.
- **Specifická (prostá) a Katexovaná (kyselinová).**

- **Katexovaná vodivost:** Měření vodivosti vzorku upraveného průchodem přes kolonku naplněnou katexem v H^+ formě. Kationty se vymění za vodíkový kationt a měří se v podstatě volné kyseliny.
- To vede k: zesílení signálu, k zachycení rušivých makro koncentrací dávkovaných chemikálií a zviditelnění obsahu korozně nebezpečných aniontů. (SO_4^{2-} ; Cl^- ; F^- ; ...)
- V parovodním cyklu pak vyjadřuje specifická vodivost obsah dávkovaných chemikálií a katexovaná vodivost je mírou obsahu nežádoucích nečistot.



Něco málo chemie/ soli, měrná el. vodivost, solnost

Dělení solí dle chování ve výparníku (technické a provozní hledisko):

- soli první skupiny – kationty Ca^{++} a Mg^{++}
 - ♦ tvoří při varu tvrdé nánosy na výhřevných plochách tzv. „kotelní kámen“
 - ♦ jejich souhrnnou koncentraci označujeme jako tvrdost vody
- soli druhé skupiny – kationty alkalických kovů Na^+ a K^+
 - ♦ ve vodě za varu rozpustné \Rightarrow netvoří tuhé usazeniny
 - ♦ nízká rozpustnost v páře za podkritických tlaků \Rightarrow velmi malý přechod do páry
 - ♦ za nízkých a středních tlaků nepůsobí potíže
 - ♦ nad 10MPa však společně s Fe^{3+} a Al^{3+} za přítomnosti polymerního SiO_2 příčinou tvorby kotelního kamene
- soli třetí skupiny – soli Si,
 - ♦ rozpustné ve vodě při varu dle pH \Rightarrow netvoří kotelní kámen
 - ♦ současně větší rozpustnost v páře za podkritických tlaků
 - ♦ problém ve výparnících při spojení s kationty Ca a Mg (silikátový kámen)
- soli Fe
 - tvoří většinou magnetitové vrstvy na teplosměnných plochách.

Něco málo chemie/ soli, měrná el. vodivost, solnost

Operace úpravy vody související s obsahem solí:

- změkčování – odstraňování solí 1. skupiny
- desilikace – odstraňování solí 3. skupiny
- deionizace – odstraňování solí všech skupin do koncentrace 10mg/kg
- demineralizace – odstraňování solí všech skupin do koncentrace 10 μ g/kg

Něco málo chemie/ tvrdost vody

Tvrdość vody způsobují rozpuštěné soli Ca^{++} a Mg^{++}

Podle aniontů se dělí na:

- přechodná – hydrokarbonátová HCO_3^-
- trvalá – karbonátová CO_3^{--} , síranová SO_3^{--} , hydroxylová OH^- , chloridová Cl^-

Oba typy tvrdosti se liší schopností vytvářet úsady

- za teploty nižší než bod varu „vodní kámen“
 - ♦ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
 - ♦ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
- za teploty shodné nebo vyšší než bod varu „kotelní karbonátový kámen“
 - ♦ CaCO_3
 - ♦ MgCO_3

Něco málo chemie/ tvrdost vody

Problém – hydrogenuhličitaný se mohou teplem a částečně chemicky rozkládat dle rovnice:



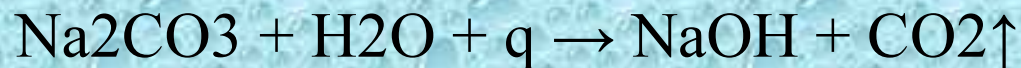
Uvolněný CO_2 napadá výhřevné plochy (plošná koroze)

Nutné snížení obsahu HCO_3^- inotů (dekarbonizace) – obecně :

- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (CO_2 odvětráváme)
- $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--}$ (uhličitaný lze vysrážet)

Dekarbonizace nutná i u rozpuštěných solí NaHCO_3 , KHCO_3 apod.

Netvoří kotelní kámen, ale za vyšších teplot se rozkládají:



Něco málo chemie/ soli a anionty Cl^- a SO_4^{--}

Chloridové (fluoridové) anionty:

- netvoří nánosy \Leftarrow jsou stabilní a ve vodě dobře rozpustné až do vysokých koncentrací
- způsobují stabilizaci anodických korozních míst (viz obrázek) snižováním jejich pH
- zvyšování pěnivosti \Rightarrow podpora korozních dějů + riziko přestřiku kapalné fáze dále do oběhu
- mají schopnost vnikat do pasivní ochranné vrstvy a hromadit se v místech poruch \Rightarrow napomáhání transportu Fe^{++} do vody (korozní praskání nerez ocelí), viz obrázek
- za přítomnosti NH_3 vznik NH_4Cl

korozní praskání nerez oceli

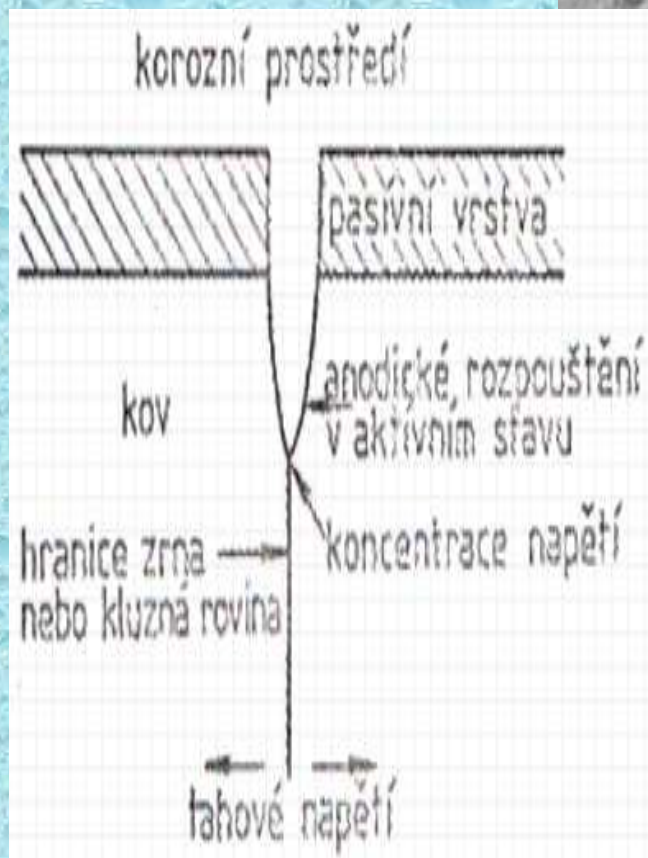


schéma koroze pod napětím

Něco málo chemie/ soli a anionty Cl^- a SO_4^{--}

Síranové anionty:

- ve spojení s ionty Ca^{++} tvoří při varu tvrdý síranový kámen
- v páře jsou rozpustné jen velmi málo
- v chladící vodě vadí pouze za vysokých koncentrací
- při koncentraci síranů vápníku nad 5mval a síranů hořčíku nad 25mval dochází k napadání stavebních hmot na bázi cementu

Něco málo chemie/ sloučeniny křemíku

Oxid křemičitý SiO_2 :

- rozpuštěn většinou v neiontové formě (kolloidní, tj. nepravé roztoky)
- výskyt ve složitých systémech
 - ♦ jako povrchově hydratovaný polymerní $(\text{SiO}_2)_n$
 - ♦ adsorbovaný (zachycení vlivem přitažlivých mezipovrchových sil) na hydratované kyslíčníky
 - ♦ jako součást zrněk jílu a hornin s SiO_2
- v malé míře výskyt ve formě kyseliny metakřemičité H_2SiO_3 a ortokřemičité H_4SiO_4
- ve spojení s kationty Ca^{++} a Mg^{++} tvoří ve výparnicích za všech tlaků silikátové kameny (velmi nízká tepelná vodivost $<1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)
- od tlaku 5MPa se rozpouští v syté páře \rightarrow usazování na lopatkách turbíny při expanzi (krystalické a amorfnní nánosy)

Něco málo chemie/ koloidní a suspendované látky



- organické látky

- ♦ lze zoxidovat varem s okysličovadly (KMnO_4 nebo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) \Rightarrow možnost vyjádřit jejich koncentraci pomocí chemické spotřeby kyslíku CHSK [mg/kg] pro 1kg vzorek vody
- ♦ hodnota CHSK \neq konkrétní obsah organických látek, ale pouze jejich schopnost se oxidovat \rightarrow výrazně větší hodnoty u dvojchromanu – je silnější oxidační činidlo
- ♦ exaktnější je stanovení TOC (celkový obsah uhlíku) – velmi komplikované
- ♦ v praxi lze stanovit skupiny org. látek a jejich vliv na úpravu vody
- ♦ přirozený původ
 - huminové kyseliny – konečné produkty rozkladu rostlin atd. / koagulace a do 100% ionexy
 - hydrofobní látky – oleje a tuky / lehce odstranitelné
 - polysacharidy – produkty mikrobiálního rozkladu / koagulace (ionexy se zanášejí)
 - fragmenty „building blocks“ – produkty mikrobiálního rozkladu nebo ionty hum. kyselin / riziko zanášení ionexů (zejména silně bazické)
 - organické kyseliny – produkty bakteriálního rozkladu / záchyt pouze silně bazický anex
- ♦ umělý původ – sulfítové výluhy, fenoly a jiné složky odpadních vod
- anorganické – částice jílu, kaolínu a jiných zemin (tvoří zákal vody)

Něco málo chemie/ koloidní a suspendované látky

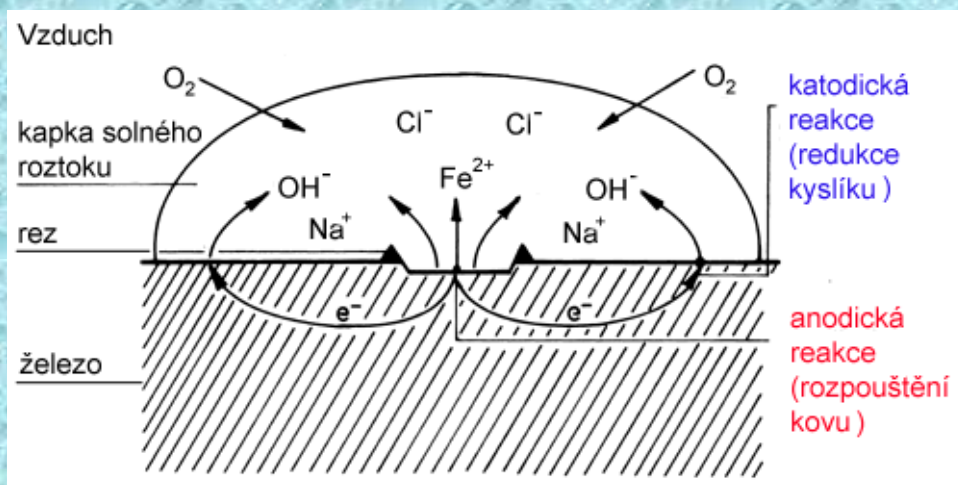
- představují problém při úpravě vody
 - ♦ brzdí průběh srážecích reakcí (komplikace při čiření)
 - ♦ adsorbují se na měničích iontů \Rightarrow zanášení a zkracování jejich periody
 - ♦ u bazických anexů mohou způsobit i znehodnocení
- za varu způsobují pění
 - ♦ korozní rizika
 - ♦ zvyšuje se riziko únosu kapalné frakce s párou dále do oběhu \Rightarrow problémy v přehřívácích nebo větší vlhkost páry do turbíny
- při rozkladu teplem vzniká CO_2 popřípadě z dusíkatých sloučenin dusík
- v místech vysokých tepelných toků může hrozit napečení

Něco málo chemie/ plyny

Voda na styku se vzduchem pohlcuje nejvýznamnější složky vzduchu (O_2 , N_2 , CO_2) + další možné plynné látky a prach

Volný kyslík

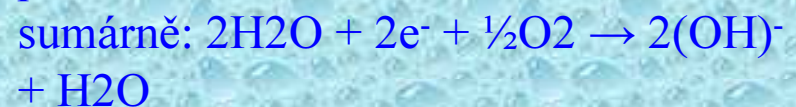
- v přírodních i chemicky upravených vodách působí jako depolarizátor katody → možnost vzniku důlkové koroze → postup do hloubky ⇒ větší nebezpečnost nežli u plošné



mechanismus koroze železa v kapce solného roztoku

- materiál, který je anodou – koroduje
- aby koroze mohla probíhat je nutné odvést uvolněné elektrony místa reakce a spotřebovat
- pokud NE: polarizace elektrody ⇒ zpomalení až zastavení elektrodové reakce

kyslíková depolarizace



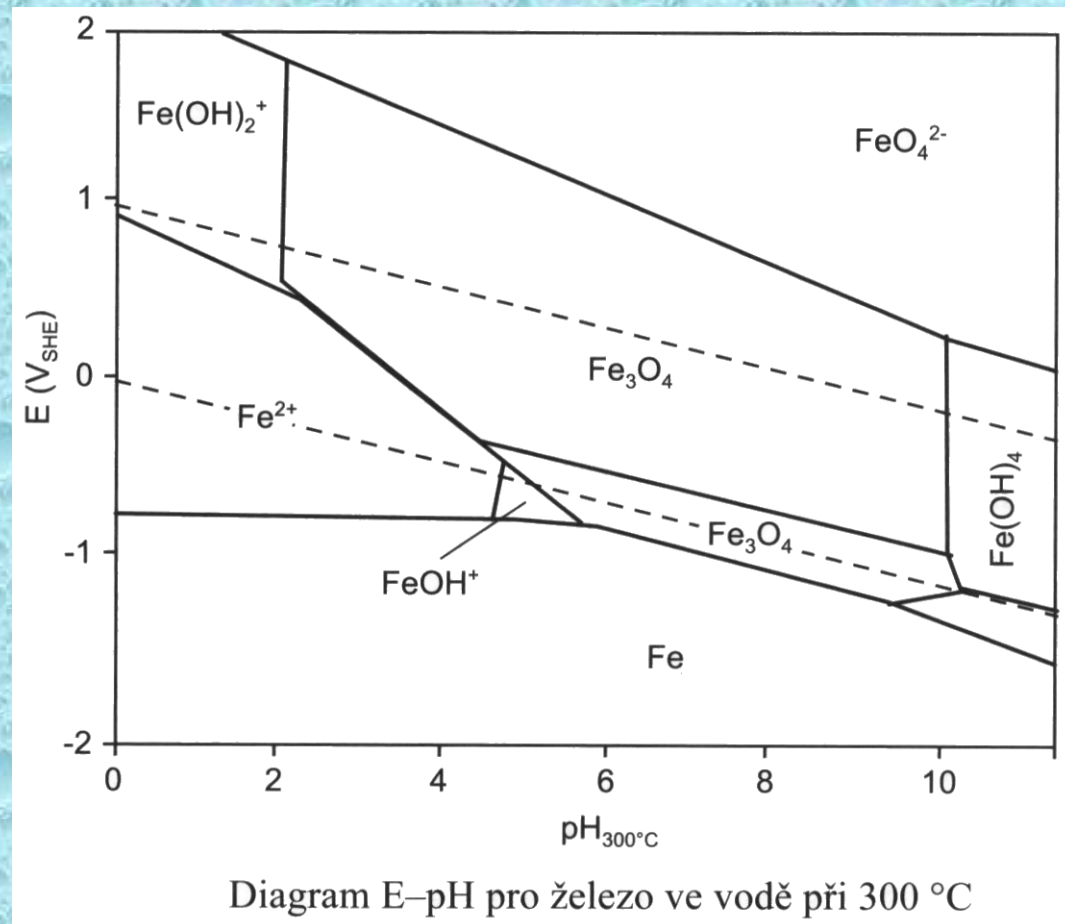
Problém: $Fe^{++} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2$; je rozpustný ⇒ korozní úbytek materiálu

Něco málo chemie/ plyny – odbočka ke korozi

Chování kovu v korozivním prostředí vymezují tzv. E-pH diagramy (Pourbaixovy), které vycházejí z předpokladu, že všechny rovnováhy které se mohou v korozním systému ustavit mají buď red-oxní nebo acido-bazický charakter

Základní oblasti:

- imunita – kov se chová jako ušlechtilý (nereaguje)
- koroze – kov reaguje korozně
- pasivita – vytvoří se pasivní vrstva a koroze nepokračuje



Něco málo chemie/ plyny – odbočka ke korozi

Experimenty s korozi:

- Evansův roztok – spontánní rozdělení anodických a katodických míst
 - ♦ chloridové ionty (NaCl) zajišťují agresivitu neutrálního roztoku.
 - ♦ hexakynoželezitan indikuje v anodické oblasti povrchu kovu vznik produktů oxidace železa - ionty Fe^{++}
 - ♦ fenolftalein (červené zbarvení při vzrůstu pH nad 8,2) indikuje změny pH (alkalizaci) v katodické oblasti povrchu
- vliv tváření za studena na vznik anodických míst v míst
- Faradayův pokus – pasivace materiálu v kyselině dusičné

Něco málo chemie/ plyny

Volný kyslík

- za provozu oxiduje ochrannou vrstvu Fe_3O_4 na Fe_2O_3 – vrstva se stává porézní odlupuje se a nechrání kov \Rightarrow pokračování koroze do hloubky
- odstraňuje se termickým odplyněním a popřípadě chemickým doodplyněním.

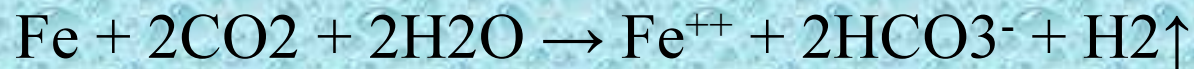
Volný dusík

- není nebezpečný
- vzestup koncentrace slouží pouze jako možný indikátor koroze

Něco málo chemie/ plyny

Volný CO₂

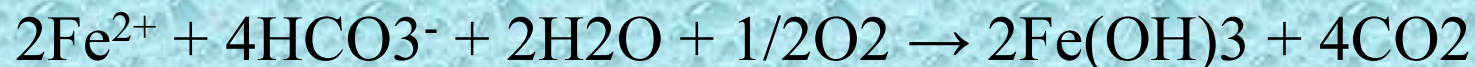
- spolurozhoduje o aciditě vody
- ve vodě existuje v rovnováze několika forem (závislost na pH)
 - ♦ molekulární oxid uhličitý CO₂ – převažuje v kyselém prostředí → rozpouští se za vzniku H₂CO₃
 - ♦ kyselina uhličitá H₂CO₃
 - ♦ hydrogenuhličitan HCO₃⁻ – začíná převažovat nad pH 6,5
 - ♦ uhličitan CO₃⁻ – začíná převažovat nad pH kolem 10
- u oceli bez ochranné vrstvy způsobuje rozpouštění železa
- vyvolaná koroze má plošný charakter



Něco málo chemie/ plyny

Volný CO₂

- v přítomnosti O₂ se železo dále oxiduje a CO₂ se regeneruje



- \Rightarrow i malá koncentrace CO₂ může za přítomnosti kyslíku způsobit relativně rozsáhlou korozi
- Volný CO₂ se odstraňuje odvětráváním, termickým odplyněním nebo se neutralizuje (amoniak a neutralizační aminy)

Aminy

- organické sloučeniny odvozené od amoniaku (prim., sek., terc.)
- vodík nahrazen jednovazebným uhlovodíkovým radikálem
 - ♦ alkyl (alkanyl) – C_nH_{2n+1} (methyl CH₃). ETA
 - ♦ aryl – odvozené od jednoduchého aromatického kruhu (fenyl C₆H₅)
 - ♦ morfolin