

Kurzfassungen der englischen Beiträge

Mirna Urquidi-Macdonald

Der Einfluss der G-Werte und des Systems von Wasserradiolysereaktionen bei der Berechnung von elektrochemischen Potentialen unter Bedingungen des normalen Betriebes von DWR-Anlagen

Ein Chemie/Radiolyse/Mischpotential-Modell zur Berechnung der Konzentration von Radiolyseprodukten und des Korrosionspotentials an dicht nebeneinander liegenden Stellen im Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors (DWR) wurde entwickelt. Der pH-Wert des Kühlmittels in Abhängigkeit von der Temperatur wird für jede Stelle im Primärkreislauf berechnet. Das Programm kann auch Transienten berechnen; in diesem Beitrag wird jedoch nur der Normalbetrieb bei konstanter Last behandelt. Das Radiolysemodell ist eine modifizierte Version des Computerprogramms, das früher zur Simulation der Radiochemie und der Korrosionsvorgänge in Kühlmittel von Siedewasserreaktoren (SWR) entwickelt wurde [15]. Die Änderungen schließen zusätzliche Spezies und Reaktionen, die mit anderen Modellen zur Beschreibung der Radiolyse von Wasser entwickelt wurden (z.B. von Christensen [17]), ein. Das Modell ermöglicht die Auswahl von unterschiedlichen Reaktionsgleichungen bei der Berechnung der Wasserradiolyse. Die Ausbeuten an Radiolyseprodukten (G-Werte) für primäre Reaktionsprodukte (bis zu 14 Spezies – e^- , H, OH, H_2O_2 , HO_2 , HO_2^- , O_2 , O_2^- , H_2 , O^- , O, O_2^{2-} , OH^- , H^+) können in Abhängigkeit von angenommenem Datensatz modifiziert werden. Schließlich wird das vorher für die Berechnung von Korrosionspotentialen im Kühlmittelkreislauf von SWR entwickelte Modell für die Berechnung des elektrochemischen Potentials (ECP) im Kühlmittelkreislauf von Druckwasserreaktoren verwendet [1]. Weil die elektrochemischen kinetischen Daten nur für die Wasserstoffelektrodenreaktion (HER, H_2/H^+), für die Sauerstoffelektrodenreaktion (OER, O_2/H_2O) und die Wasserstoffperoxidelektrodenreaktion (HPER, H_2O_2/H_2O) verfügbar sind, können nur H_2 , O_2 , and H_2O_2 im MPM als Redoxspezies betrachtet werden. Weiterhin liegen gegenwärtig elektrochemische kinetische Daten für diese Spezies nur für den Stahl 304 SS vor, so dass nur dieser Basiswerkstoff bei der Simulation in bezug auf das ECP verwendet werden konnte. Es wird jedoch angenommen, dass der Stahl 304 SS als ein gutes Analogon für andere nichtrostende Stähle und möglicherweise auch für Nickellegierungen wie Alloy 600 und Alloy 718 dienen kann. Dies ist auf der Beobachtung begründet, dass alle chromhaltigen Stähle passive Oxidschichten bilden, die wesentlich aus Cr_2O_3 bestehen und die gleiche Schichtdicke bei jedem gegebenen Potential aufweisen. Es wird erwartet, dass die Austauschstromdichten für jede gegebene Redoxreaktion an sehr vielfältigen Fe-Cr-Ni-Legierungen ähnlich sind, da die Austauschstromdichte einer Redoxspezies durch die resonante Tunnelung von Ladungsträgern durch die Passivschicht bestimmt wird. Darüber hinaus sind die Stromdichten der Elektrooxidation für viele Fe-Cr-Ni-Legie-

rungen in gleichen Lösungen und unter gleichen Bedingungen ähnlich, was wiederum den essentiell ähnlichen Charakter der Passivschichten widerspiegelt. Folglich sollten das ECP, das ein Gleichgewicht zwischen den partiellen Strömen der anodischen Reaktionen (Werkstoff- und Wasserstoffoxidation) und den Kathodenreaktionen (Sauerstoff- und Wasserstoffperoxidreduktion), die auf der Werkstoffoberfläche stattfinden, wiedergibt, ähnlich sein. Es gibt keine elektrochemischen Daten für Zircaloy, so dass dessen ECP nicht simuliert werden konnte. Das Programm ist jedoch so aufgebaut, dass geeigneten Daten – wenn verfügbar – eingefügt werden können.

Die Wichtigkeit der Datensätze von Geschwindigkeitskonstanten und der G-Werte bei der Berechnung von ECP wurde durch die Simulation an einem hypothetischen DWR demonstriert. Sechs unterschiedliche Sätze der Geschwindigkeitskonstanten und vier Gruppen von G-Werten wurden untersucht. Unter den untersuchten Datensätzen zur Simulierung von SWR-Bedingungen waren der von Macdonald verwendete [10–15]. Das jetzige Modell wurde modifiziert, um einen hypothetischen SWR zu simulieren. Danach wurde das ECP entlang des Reaktorkerns. Ergebnisse der SWR-Berechnungen unter Verwendung des jetzigen Modells stimmen mit den ECP-Ergebnissen, die von Macdonald früher publiziert wurden, überein. Nachdem das jetzige Modell an den anderen bestehenden Modellen gemessen worden war, wurde es zur Berechnung von ECP unter DWR-Bedingungen verwendet. Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsgleichungen oder G-Werte betrachtet. Das ECP im DWR wurde entlang des Primärkreislaufes berechnet. Der Einfluss von Geschwindigkeitskonstanten und G-Werten auf die Ergebnisse der ECP-Berechnungen für einen Teil des Kerns, des Dampferzeugers und des Nachzerfallswärmeabfuhrsystems wird präsentiert. Alle Berechnungen basieren auf Normalbetriebsbedingungen.

Wenn unterschiedliche Sätze von G-Werten betrachtet werden, zeigt das ECP eine weite Bandbreite, mit Schwankungsbreiten – in Abhängigkeit vom Messort des ECP – zwischen 200 mV (SHE) im Kernbereich bis zu 250 mV (SHE) in Niedertemperaturbereichen des Dampferzeugers. ECP-Schwankungen in der Größenordnung von 50 mV (SHE) im Kern und 100 mV (SHE) im Nachzerfallswärmeabfuhrsystem wurden für einen gegebenen Satz von G-Werten gefunden, wenn unterschiedliche Sätze von Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden.

Überraschend – oder vielleicht wie erwartet – hängen die großen Abweichungen der berechneten ECP-Werte von den gewählten Radiolyseproduktsätzen und den G-Werten, die diesen Spezies zugeordnet sind, ab [24]. Diese Ergebnisse deuten auf die Wichtigkeit der Durchführung von zusätzlichen Experimenten zur genaueren Bestimmung i) der Radiolyseproduktgruppen und ii) der G-Werte

für die einzelnen Reaktionsproduktausbeuten, die in Betracht kommen, hin.

Professor Dr.-Ing., Dr.-Ing. h.c. (1912–2003) – Nachruf

In diesem Heft erscheint ein Nachruf für Herrn Professor Ulrich Grigull, einen weltweit bekannten und anerkannten Wissenschaftler und Universitätslehrer. Warum gedenkt PowerPlant Chemistry eines Fachmanns, der auf einem Gebiet tätig war, das mit der Kraftwerkschemie nicht verwandt ist? Grigull war ein starker Befürworter der Kreislaufchemie innerhalb der International Association for Properties of Water and Steam (IAPWS) und hat geholfen, eine Gruppe, die sich mit der Kreislaufchemie befasst, innerhalb dieser Organisation zu etablieren. Das Ergebnis? IAPWS ist die einzige internationale wissenschaftliche Organisation, in welcher Kreislaufchemie behandelt wird.

Barry R. Dooley, Steve R. Paterson und J. Michael Pearson

Zuverlässigkeit von Abhitzekesteln

Die Zuverlässigkeit von Abhitzekesteln hängt stark vom Design, von erfahrenen thermischen Übergangsbelastungen und von der gewählten chemischen Fahrweise ab. Die häufigsten Rohrschäden in Abhitzekesteln werden durch Korrosionsermüdung (Economiser und Verdampfer), thermische Ermüdung (Economiser, Überhitzer, Zwischenüberhitzer), strömungsinduzierte Korrosion (LP-Verdampfer) und Korrosion unterhalb von Belägen wie wasserstoffinduzierte Korrosion, Korrosion durch saure Phosphate und Laugenkorrosion (HP-Verdampfer) verursacht. Die ersten zwei Ursachen stehen im Bezug zu unzulänglichen Entscheidungen während der konzeptionellen Phasen des Abhitzekestels und zu schlechtem Design, das die thermalen Übergangsbelastungen nicht berücksichtigt. Korrosionsermüdung wird stark beeinflusst durch nicht optimale Kreislaufchemie, insbesondere wenn starke pH-Wertschwankungen während der Perioden mit induzierten Spitzenbelastungen. Sowohl der Einphasen- als auch der Zweiphasen-Erosionskorrosion (strömungsinduzierte Korrosion) kann durch geeignete Kreislaufchemie entgegen gewirkt werden. Die Mechanismen der Korrosion unterhalb von Belägen werden durch falsche Auswahl des Konditionierungsverfahrens und durch hinzukommende Verunreinigungen oder absichtlich zugeführte Konditionierungschemikalien unterstützt. EPRI hat sich umfassende Kenntnisse über alle Kesselrohrschäden in Abhitzekesteln, was die Mechanismen und die möglichen Ursachen betrifft, erarbeitet. Diese Kenntnisse wurden zur Grundlage eines weiteren Schrittes, der zur Entwicklung eines Bündels von Aktionen zur Verlängerung der Standzeit (Design, Herstellung, Inbetriebsetzung und Betrieb), durch dessen das Auftreten von Kesselrohrschäden in Abhitzekesteln gemindert wird. Dieser Beitrag stellt eine Übersicht über die wichtigsten Schadensmechanismen und das optimale Verfahren zur Auswahl der Chemie für

jede Kreislaufdruckstufe dar und liefert Informationen über die wichtigsten Aspekte der thermischen Übergangsbelastungen und über die geeigneten Lösungen.

Albert Bursik

Ist die VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigem Betriebsüberdruck (Ausgabe 1988) noch auf dem neusten Stand?

Seit 1951 ist die VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern die anerkannteste Europäische Richtlinie für die Kreislaufchemie in fossilbefeuerten Anlagen. Die jetzige Ausgabe stammt von 1988. Fünfzehn Jahre sind eine lange Zeit, wenn man die Entwicklung auf dem Gebiet der Kraftwerkstechnik und der verwandten Industriebereiche betrachtet. Solche Entwicklung beeinflusst selbstverständlich Aufgabenstellungen und Lösungen auf dem Gebiet der Kreislaufchemie. Aus diesem Grunde wird die Frage "Ist diese Richtlinie noch auf dem neusten Stand?" gestellt.

Bei einer Bewertung jeder Richtlinie müssen die historische Entwicklung der Richtlinie und die der die Richtlinie herausgebenden Organisation berücksichtigt werden. Dies ist insbesondere für die Leser in Übersee wichtig, die weder mit der VGB Organisation noch mit der VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern vertraut sind. Deshalb wird der Bewertung der Richtlinie eine kurze historische Übersicht vorangestellt.

Aus den vielen möglichen Bewertungskriterien werden die folgenden vorrangig angewendet. Ist die bestehende Richtlinie

- in Kraftwerksblöcken ohne und mit Kupferlegierungen,
- in Blöcken mit Umlaufkesteln und
- unter typischen Industriebedingungen (Industriekraftwerke)

anwendbar?

Weitere Themen bei der Richtlinienbewertung sind die Anwendbarkeit in Kombianlagen mit Mehrdruckabhitzekesteln (und in Zyklen, die aus einer Kombination von Zwangdurchlauf- und Umlaufkesteln in einer Anlage bestehen), die Nutzung der dem Stand der Technik entsprechender Kreislauf- und Dampfchemie sowie die Eignung für die Schulung und Fortbildung der Mitarbeiter der Chemie- und Betriebsbereiche.

Die Bewertung führt zu dem Schluss, dass eine Überarbeitung der Richtlinie dringend erforderlich ist. Nur so kann sichergestellt werden, dass die VGB Organisation weiterhin ein ernst zu nehmender Partner auf dem Gebiet der Kreislaufchemie in fossilbefeuerten Anlagen bleibt.

CORROSION NACExpo 2004

59. Jahreskonferenz und Ausstellung

Die Redaktion der PowerPlant Chemistry sucht ständig nach Konferenzen, bei welchen die kraftwerkschemischen Themen, mindestens in einem Teil der Konferenz, behandelt werden und die möglicherweise für die Leser der Zeitschrift von Interesse sind. In diesem Heft wollen wir die Aufmerksamkeit unserer Leser auf die Konferenz *CORROSION NACExpo 2004* richten. Während dieser Konferenz werden viele Beiträge, die Themen aus der Kraftwerkschemie behandeln, vorgetragen.

Unten werden die in diesem Sinne wichtigsten Symposien aufgelistet. Die Auflistung der einzelnen Vorträge dieser Symposien ist im kompletten Beitrag enthalten:

Konferenzsymposien (Auszug):

- Korrosion in überkritischem Wasser
- Mikrobiologisch induzierte Korrosion
- Fortschritt auf dem Gebiet der elektrochemischen Verfahren zur Korrosionsmessung
- Durch die Umgebung beeinflusste Rissbildung
- Auswirkung der Strömung auf Korrosion
- Umweltfreundliche Korrosionsinhibitoren und Härtestabilisierungsmittel
- Korrosion in nuklearen Systemen
- Fortschritt und neue Technologien bei der Behandlung von Kühl- und Kesselwasser und Abwasser
- Fortschritt auf dem Gebiet der Werkstoffe und Korrosion bei der Umwandlung und Verbrennung fossiler Brennstoffe

Robert F. Rathbone und Russ K. Majors**Verfahren zur Messung des Ammoniakgehaltes in Flugasche, Mörtel und Beton**

Die Gegenwart von Ammoniak in der Flugasche, die im Mörtel und Beton zum Einsatz kommt, führt in den Vereinigten Staaten zunehmend zu Besorgnis, hauptsächlich wegen der Installation von katalytischen DeNO_x-Systemen. Solange der Katalysator neu ist, ist die Ammoniakkontamination der Flugasche im Allgemeinen kein Problem. Wenn jedoch der Katalysator altert und weniger wirksam wird, steigt der Ammoniak schlupf und die Ammoniakkonzentration in der Flugasche steigt an. Der Anstieg der Ammoniakkonzentration unterliegt Schwankungen, die von Tag zu Tag unterschiedlich sein können. Wenn ammoniakbeladene Flugasche vermarktet wird, dann ist es unbedingt erforderlich, dass der Ammoniakgehalt bekannt ist. Es gibt jedoch keine allgemein anerkannten oder Standardverfahren zur Messung des Ammoniakgehaltes in der Flugasche. Dieser Beitrag beschreibt zwei Verfahren, die von der Universität von Kentucky, Center for Applied Energy Research, und Boral Material Technologies, Inc., entwickelt wurden und angewendet werden. Das erste Verfahren verwendet Gasprüfröhrchen und liefert einen genauen Wert innerhalb von fünf bis zehn Minuten. Dies ist für eine schnelle Feldmethode angemessen. Das andere Verfahren verwendet gassensitive Elektrode und ist nicht so schnell wie das erste Verfahren. Dieses Verfahren kann jedoch auch für die Bestimmung von Ammoniak im frischen Mörtel und Beton verwendet werden.

BACK ISSUES OF THE POWERPLANT CHEMISTRY® JOURNAL

The PowerPlant Chemistry® journal has become a valuable source of power plant chemistry-related information. The large number of published papers represents the state-of-the-art in power plant chemistry; the journal is also used as a platform for the exchange of power plant chemistry-related experience. Many engineers and power plant chemists have confirmed that regularly reading of this journal help them in the responsible performance of their jobs.

In this regard, two very important pieces of information:

First the good news:

All back issues of PowerPlant Chemistry® are still available; you may easily complete your library. The procedure is very simple: visit our homepage at www.ppchem.net and in the section "service" download the order form. Fill in the form, sign it, and send it to us either by fax or by mail. The respective addresses are specified on the order form. You will receive your missing issue with the next regular mailing of our journal.

And now the bad news:

All back issues of PowerPlant Chemistry® are still available; however, the number of copies available is very limited. We serve our customers on a first-come-first-served basis. Those who wait too long may come away empty-handed. For this reason, act fast!

PowerPlant Chemistry GmbH