

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta**

**Optimalizace dávkování ClO_2 do chladicího okruhu
JE Temelín**

Diplomová práce

Bc. Zbyněk Jonák

Školitel: Ing. Roman Kopa

České Budějovice 2023

Jonák, Z., 2021: **Optimalizace dávkování chlordioxidu do chladicího okruhu JE Temelín.**
[Optimizing the dosage of chlorine dioxide to the cooling circuit of Temelín NPP. Mgr. Thesis,
in Czech] – p.47, Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech
Republic.

Anotace:

Diplomová práce se zabývá zavedením dávkování chlordioxidu do chladicích okruhů na jaderné elektrárně Temelín. Důkladné ošetřování velkých a otevřených chladicích okruhů bývá velmi obtížné a z finančního hlediska málo kdy vychází. Na elektrárně se k této metodě ošetření chladicího okruhu přistoupilo z důvodu zkoušky vyčištění kondenzátoru a tím zlepšení přestupu tepla, které by vedlo ke zvýšení výroby elektrické energie.

Anotation:

The diploma thesis deals with the introduction of chlorine dioxide dosing into the cooling circuits at the Temelín nuclear power plant. Thorough treatment of large and open cooling circuits tends to be very difficult and rarely pays off from a financial point of view. At the power plant, this method of treatment of the cooling circuit was used for the purpose of testing the cleaning of the condenser and thereby improving the heat transfer, which would lead to an increase in the production of electricity.

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích dne 03.04.2023

.....

Zbyněk Jonák

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval mnoha lidem, kteří mi pomáhali při tvorbě této diplomové práce. Ing. Romanu Kopovi za návrh tématu, pomoc při měření, zpracování výsledků a kontrolu. Dále bych rád poděkoval Ing. Haně Urbanové a Ing. Vladimírovi Písaříkovi za odborné připomínky a kontrolu. Pracovníkům firmy NALCO, jmenovitě Ing. Jiřímu Maixnerovi, Ing. Petru Bubeníčkoví, Ing. Michalu Rozlivkovi a Zdeňku Vávrovi za pomoc při měření a poskytnutí materiálů k sepsání mé diplomové práce. Zvláště bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Šárce Klementové, CSc. bez jejíž pomoci a vedení by tato práce nikdy nespátřila světlo světa. V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině a blízkým, za jejich podporu a trpělivost, kterou semnou během vytváření práce měli.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

1 ÚVOD

2 CÍL PRÁCE

3 MATERIÁLY A METODY

4 VÝSLEDKY

5 DISKUZE

6 ZÁVĚR

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

PŘÍLOHA 1: Průběhy dávkování chlordioxidu v srpnu, září a říjnu 2020 do CCHO a TVN

PŘÍLOHA 2: Výsledky a průběhy sledovaných parametrů v CCHO1

PŘÍLOHA 3: Průběh vodivosti a pH v okruhu TVN1 v období 1-12/2020

PŘÍLOHA 4: Průběhy výkonu kondenzátoru během období dávkování

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CCHO	Cirkulační chladicí okruh
ETE	Elektrárna Temelín
FBR	Fast Breeder Reactors (Rychlé množivé reaktory)
HAA	Halogenoctové kyseliny
CHÚV	Chemická úprava vody
IÚ	Iniciační úroveň
JE	Jaderná elektrárna
JR	Jaderný reaktor
MIC	Mikrobiologicky indukovaná koroze
OV	Odpadní voda
PG	Parogenerátor
POF	Polymerní organický flokulant
RMR	Rychlé množivé reaktory
SV	Surová voda
TVD	Technická voda důležitá
TVN	Technická voda nedůležitá
ÚCHV	Úprava chladicí vody
VD	Vodní dílo
VHR	Vodohospodářské rozhodnutí
VVER	Vodou-chlazený-Vodou-moderovaný-energetický-reaktor
I.O.	Primární okruh chlazení
II.O.	Sekundární okruh chlazení
1VC030	Označení chemického odběru chladicí vody CCHO1 u kondenzátoru
1VB050	Označení chemického odběru chladicí vody TVN1 na strojovně prvního bloku

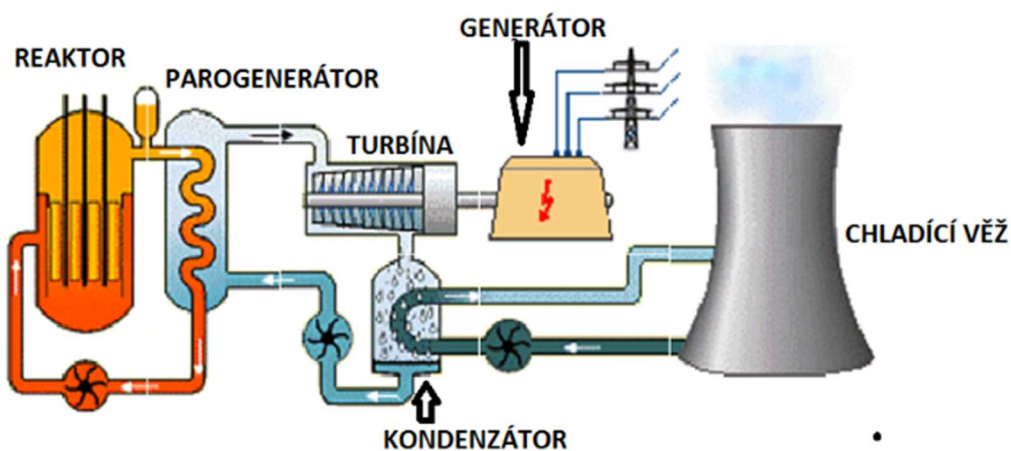
1 ÚVOD

Jaderné elektrárny

Jaderné elektrárny jsou zařízení, kde vzniká a udržuje se řízená jaderná řetězová reakce. Část reaktoru, kde tato reakce probíhá, se nazývá aktivní zónou. V aktivní zóně vzniká velké množství tepelné energie, které se chladivem přenáší do parních generátorů, kde slouží k výrobě páry. Tepelná energie páry se v parních turbínách přeměňuje v energii mechanickou, která se v turboalternátoru mění v energii elektrickou. K odvodu vyprodukovaného tepla se používají různá chladiva, jako je obyčejná lehká voda, těžká voda, oxid uhličitý, hélium, tekutý sodík, tekuté olovo, směs olovo-vismut, anorganické soli. Nejrozšířenějšími reaktory jsou reaktory používající lehkou vodu jako chladiva, zvané lehkovodní.

Způsob výroby elektřiny v jaderné elektrárně a v elektrárně spalující uhlí je v podstatě shodný, tedy produkce páry, která roztáčí turbínu pohánějící generátor. Rozdíl je ve zdroji tepla, kterým je v uhelné elektrárně spalování uhlí v kotli a v jaderné elektrárně jaderná reakce probíhající v jaderném reaktoru. Schematické znázornění komponent jaderné elektrárny je uvedeno na Obr. 1.

Jaderný reaktor je ale ve srovnání s elektrárenským kotlem nesrovnatelně složitější zařízení, což souvisí s tím, že při štěpných reakcích vzniká nebezpečné radioaktivní záření a produkty štěpení a že je nutno zabránit jejich úniku z reaktoru a ohrožení zdraví obsluhujícího personálu a široké veřejnosti. Existuje celá řada bariér, které brání tomu, aby se radioaktivní látky dostaly mimo reaktor. [1]



Obr. 1: Schéma jaderné elektrárny [2]

Podle toho, jaké druhy neutronů se zúčastňují štěpné reakce, dělíme energetické reaktory do dvou základních skupin:

- reaktory s pomalými neutrony označované jako „tepelné“ reaktory,
- reaktory s rychlými neutrony označované jako „rychlé“ reaktory.

Důležitým charakteristickým rysem rychlých reaktorů je to, že při svém provozu vyprodukují více jaderného paliva, než kolik ho samy spotřebují, a to přeměnou neštěpitelného uranu-238 na štěpitelné plutonium-239. Odtud též pochází označení „rychlé množivé“ reaktory (RMR), anglicky Fast Breeder Reactors (FBR). Díky této schopnosti mohou RMR využít energii přírodního uranu až šedesátinásobně ve srovnání s tepelnými reaktory, které mohou energii uranu využít jen z necelého jednoho procenta. [3]

Význam vody v JE a požadavky na ni kladené

Voda je médium nezbytné při výrobě elektrické energie v jaderné elektrárně, plní několik úloh:

- V prvním chladicím okruhu plní funkci moderátoru, zajišťuje chlazení jaderného reaktoru a přenáší teplo z jaderného reaktoru do parogenerátoru.
- V sekundárním okruhu se mění v parogenerátoru teplem z primárního okruhu v páru o vysoké teplotě a tlaku a pohání parní turbínu.
- V cirkulačním okruhu chladí páru odcházející od turbíny a kondenzuje opět na vodu, která se vrací zpět do sekundárního okruhu.

Voda nesmí vytvářet na teplosměnných plochách nánosy, zanášet potrubní trasy, korozivně působit na potrubí a zařízení, po použití musí být vypustitelná do řeky.

Pro technologické účely primárního a sekundárního okruhu vyhovuje pouze voda demineralizovaná, zbavená co nejlépe rozpuštěných i nerozpuštěných látek, která je přidáváním chemikálií a kontinuálním čištěním udržována na předepsaných kvalitativních hodnotách. Nároky na cirkulační vodu chladících věží a vodu technickou nejsou tak přísné, ale přesto je nutné jim věnovat náležitou pozornost. [4]

Jaderná elektrárna Temelín

Jaderná elektrárna Temelín (JETE) je v současné době největším energetickým zdrojem v České republice. Oficiální instalovaný výkon elektrárny je 2156 MW ve dvou reaktorových blocích VVER 1000 (2 x 1078 MW). Původní projekt předpokládal výstavbu čtyř bloků této koncepce. Označení VVER 1000 znamená, že se jedná o energetický blok o hrubém elektrickém výkonu 1000 MW.

Jaderná elektrárna Temelín je projektována jako kombinovaný energetický zdroj pro výrobu elektrické energie a tepelné energie. Elektrárna zajišťuje, kromě výroby elektrické energie, i výrobu tepla nejen pro vlastní spotřebu, ale i pro vytápění města Týn nad Vltavou. [5]

Vodní hospodářství na jaderné elektrárně Temelín

Pro zásobování JETE vodou a také pro ochranu řeky Vltavy byla vybudována dvě velká vodní díla. Je to především přehrada u obce Hněvkovice, která nese její jméno a jezová zdrž Kořensko.

Voda pro potřebu elektrárny se čerpá z vodní nádrže Hněvkovice a zde se také čistí od hrubých nečistot na česlech. Čerpací stanice surové vody je umístěna na levém břehu vodního díla Hněvkovice, odkud se voda čerpá do dvou zásobních komor vodojemu o objemu $2 \times 15\,000\text{ m}^3$. Voda se dopravuje do vodojemu dvěma výtlačnými řadami o vnitřním průměru 1 600 mm. Vlastní vodojem potom vyrovnává nerovnoměrnosti mezi čerpaným množstvím surové vltavské vody čerpací stanice Hněvkovice a mezi vlastní potřebou této vody v ETE. Dále pak je ve vodojemu akumulována zásoba vody potřebná pro dochlazování elektrárny (např. při poruše) a při výpadku přívodu přídavné vody. [5]

Ze zásobního vodojemu natéká voda samospádem do CHÚV (chemická úprava vody) a na ÚCHV, (úprava chladicí vody). ÚCHV slouží k úpravě přídavné vody pro CCHO (cirkulační chladicí okruh), TVN (technickou vodu nedůležitou) a TVD (technickou vodu důležitou), požární vody a chladicí vody pro stanici zdroje chladu. CHÚV zajišťuje dodávky vody pro I.O. (primární okruh) a II.O. (sekundární okruh), havarijní systémy, chladicí okruh TBA (terbutylazinu), vody pro horkovodní systémy, vložený okruh chlazení ve strojovně a chladovod. Pro úspěšné zajištění chladicí funkce musí být k dispozici dostatečné množství vody v potřebné kvalitě. Na ETE realizují chlazení systémy chladících okruhů s cirkulací chladicí vody.

Přitom dochází ke ztrátám chladicí vody (odparem, odluhem, únosem) a ke zhoršení kvality vody zahušťováním (odparem) a záchytem mechanických nečistot z ovzduší. [5]

Ztráty se nahrazují doplňováním čerstvé vody o vhodné kvalitě do okruhu. Kvalita vody v okruzích se udržuje odluhem vypouštěným do řeky, čiřením doplňované vody, čiřením části cirkulované vody, případně boční mechanickou filtrací v systému TVD. Při výrazném, a to i krátkodobém zhoršení kvality surové vltavské vody je ohrožen chemický režim chladicí vody CCHO, rovněž kvalitativní parametry kontinuálního odluhu chladicích okruhů, tj. dodržení limitů VHR (vodohospodářské rozhodnutí) na vypouštění odpadních vod z ETE. Rychlé, operativní zprovoznění čiření surové vody případně oběhové vody pomocí síranu železitého s přidavkem organického koagulantu Nalco 8105 zajistí udržení optimálního chemického režimu oběhové chladicí vody a rovněž kontinuálního odluhu, který tvoří převážnou část vypouštěných OV (odpadních vod). [5]

Při vyhovující kvalitě surové vody (SV) je možno chladicí okruhy doplňovat vodou surovou ochozem zařízení. Čiření surové vody (max. $4800 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ pro jeden výrobní blok) se provádí zpravidla v období jarního tání a v době vyššího úhrnu dešťových srážek (přívalové deště). Nejčastějším zhoršením kvality čerpané SV z Vltavy je nárůst nerozpuštěných látek. Čiření veškeré přídavné vody do CCHO je nutno provozovat pouze po dobu zhoršené kvality SV (tj. na dobu 5 - 14 dní). Čiření oběhové vody se provozuje na doporučení oddělení chemických režimů (např. po dobu překročení IÚ řídicích parametrů chemického režimu 1,2TC13/3).

Pro optimalizaci předúpravy vody čiřením se používá kationický polymerní koagulant Nalco 8105, který nahrazuje část (až 50 %) potřebné provozní dávky anorganického koagulantu – síranu železitého. Mezi hlavní výhody použití kationických polymerních koagulantů patří minimální citlivost na teplotu a pH procesu, minimální ovlivnění pH a solnosti upravované vody, technologie je jednodušší a méně náročná na obsluhu, při odděleném dávkování anorganického a organického koagulantu je možno velice rychle reagovat na změnu kvality vstupní vody (pokles alkality, nárůst nerozpuštěných látek) nastavením optimálního poměru dávek anorganického koagulantu a kationického polymeru. [6]

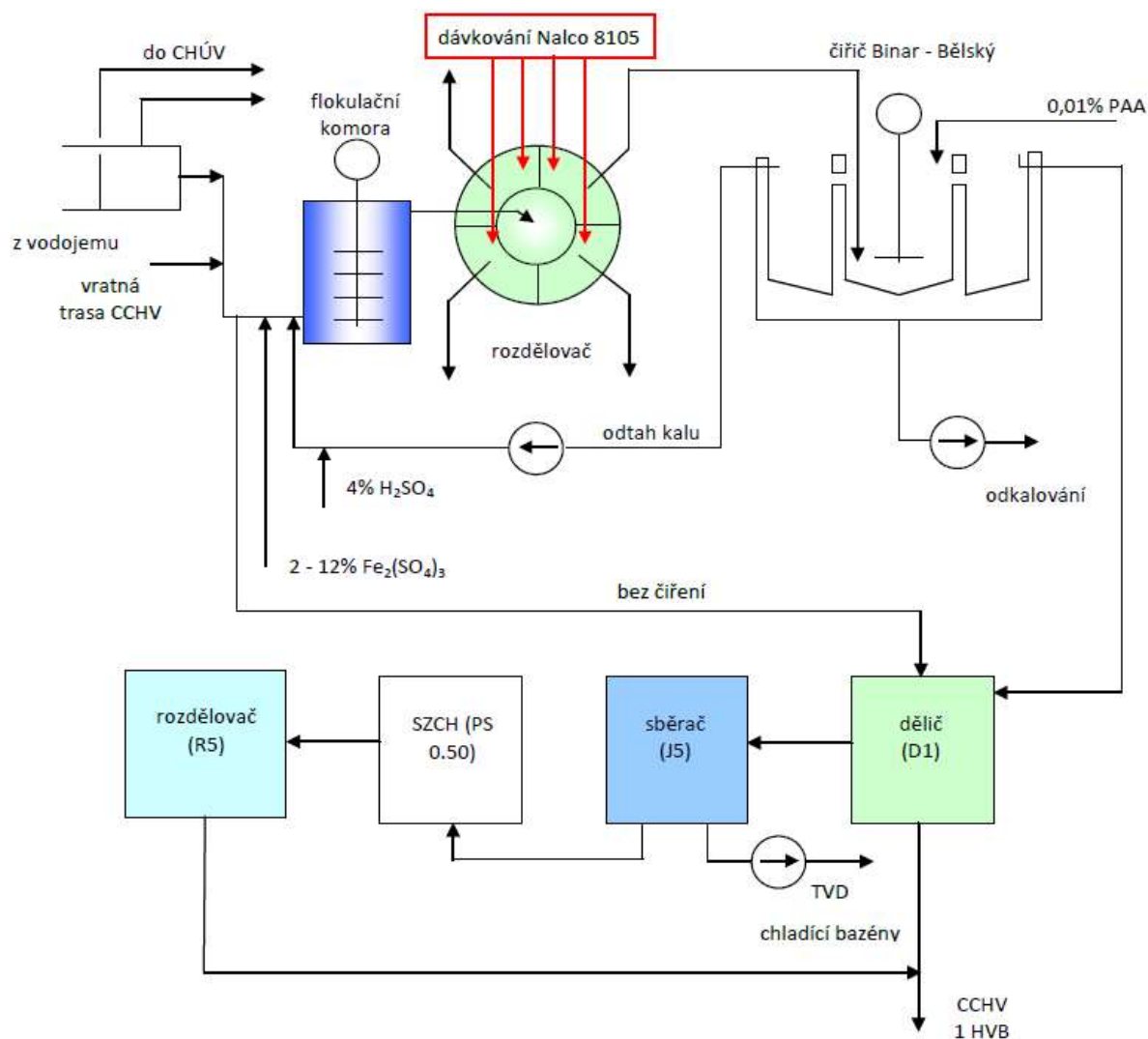
Zařízení na ÚCHV slouží pro úpravu přídavné vody do chladicích okruhů a chladicí vody obou HVB kyselým čiřením pomocí anorganického koagulantu - síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$, polymerního organického koagulantu (Nalco) a polymerního organického flokulantu (POF). V současné době se surová voda do CCHO standardně doplňuje bez předúpravy.

Výrazné zhoršení kvality SV několikrát v roce bývá krátkodobé (např. po jarním tání, letní přívalové deště a pod). Trend zhoršování kvality bývá velmi rychlý, pro úspěšné řešení tohoto problému je nutno technologii zprovoznit nejpozději do 48 hodin po analytické indikaci zhoršených jakostních znaků čerpané vltavské vody.

Surová voda přitéká samospádem z vodojemu ($2 \times 15\,000\text{ m}^3$) do flokulačních komor (3 ks). Pro jeden blok je určena jedna flokulační komora, jeden rozdělovač a čtyři čířiče. Celkový průtok vyčiřené vody je $4\,300\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$. Jedna flokulační komora slouží jako rezervní pro oba bloky. Do potrubí SV před každou flokulační komorou se přivádí zároveň část oteplené cirkulační vody. Před vstupem do flokulační komory se do směsi vod dávkuje koagulant ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Po nadávkování koagulantu proběhne hydrolyza a ve flokulační komoře koagulace, jako první stupeň flokulace. Voda již s obsahem vloček je vedena do rozdělovače, který má za úkol rozdělit vodu do čtyř čířičů. Do rozdělovače se dávkuje organický koagulant Nalco 8105. Číření probíhá na čířičích Binar-Bělský. Ve vnitřní části čířiče se dokončuje flokulace. [6]

Proces flokulace je optimalizován pomalým mícháním a dávkováním 0,1 % roztoku POF v místě přepadových odchází z horní části čířiče samospádem do děličů (pro jednu čtveřici čířičů jeden dělič). Děliče zajišťují odtok vyčiřené vody do hladinové jímky, odkud se pomocí čerpadel doplňuje systém TVD a domácí vodárna pro zásobování ÚCHV čířenou vodou pro přípravu roztoků. Největší množství vody se čerpá z jímky do stanice chladu a odtud ohřátá o $5\text{--}7\text{ }^\circ\text{C}$ jde do rozdělovače, který zajišťuje rozdělení do příslušných okruhů cirkulační chladicí vody. V případě přebytku v jímce, odtéká čířená voda z děličů přímo do příslušných čerpacích stanic CCHV a TVN. [6]

Schématické znázornění úpravy surové vody je uvedeno na Obr. 2.



Obr. 2: Schéma úpravy surové vody na ÚCHV [7]

Korozní jevy v chladicích okruzích jsou různého druhu, ale v této diplomové práci bude podrobněji popsána pouze koroze mikrobiologická.

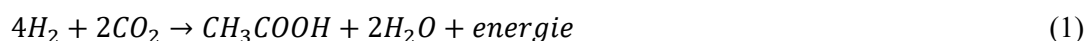
Mikrobiologicky indukovaná koroze (MIC)

V chladicím okruhu se vyskytují mikroorganismy, které jejich provoz významně ovlivňují, neboť svými metabolickými pochody mohou způsobit korozi materiálů. Korozních dějů v systémech o nízké teplotě se jeví MIC jako jednou z nejčastějších příčin koroze a na její vrub jdou i poškození, která se dříve přičítala ryze elektrochemickým pochodům. (Mikrobiálně indukovaná koroze v aerobním prostředí, která na rozdíl od anaerobní není omezena na určitou část chladicího okruhu, se opírá o teorii článků s diferenční aerací vlivem rozdílné koncentrace kyslíku vznikne místní článek.) [7]

K existenci mikroorganismů v chladicích okruzích musí být splněny dvě podmínky. První je inokulace ("infekce") a druhá, že musí existovat příznivé podmínky pro jejich život. První podmínka je splněna vždy, protože chladicí okruh je neustále doplňován přidavnou vodou, která vnáší do okruhu nové mikroorganismy. Dalším zdrojem mikroorganismů jsou chladicí věže, kde dochází k vymývání mikroorganismů ze vzduchu.

Druhou a zásadní podmínkou pro úspěšný růst mikroorganismů jsou vhodné životní podmínky v chladicím okruhu a těmi je stálá teplota, přísun kyslíku či jeho nedostatek, přísun živin, doba prodlení, možnost uchytit se na nějakém povrchu a další. Výše uvedené faktory vedou k tvorbě různě silných povlaků (biofilmů) na vnitřním povrchu potrubních tras, což může vést až k zarůstání okruhu. Vrstvy těchto organismů spolu s korozními produkty a usazenými nerozpuštěnými látkami blokují průtok chladicí vody, snižují účinnost přestupu tepla a jsou prostorem pro mikrobiální korozi. Pod vrstvou úsad vzniká anaerobní prostředí, vhodné pro život a růst mikroorganismů, které čerpají energii pomocí široké škály chemických reakcí, majících za následek destrukci konstrukčního materiálu. Pod úsadami se rozpouští konstrukční materiál a vznikají tam korozní důlky, až uzavřené dutiny. Mikroorganismy, které se podílí na mikrobiální lze rozlišit podle reakcí 1 – 5. [6]

Produkce kyselin dle rovnice 1.



Tvorba metanu, dle rovnice 2.



Redukce dusičnanů na amoniak, dle rovnice 3.



Oxidace vodíku, dle rovnice 4.



Redukce síranu na sulfid, dle rovnice 5.



Ochrana proti mikrobiologicky indukované korozi je obtížná a je založena na několika principech. Udržením čistých povrchů zařízení bez nárůstů vysokou rychlostí proudění, čištěním povrchů, dispergací nerozpuštěných látek v kapalině, minimalizací vnosu nerozpuštěných látek do okruhu, minimalizací naočkováním systému mikroorganismy, což ale jen odsune problém v čase a minimalizací vnosu živin do okruhu. Použití biocidů je komplikované, má negativní vliv na kvalitu vypouštěných odpadních vod, biocid může působit korozní problémy sám o sobě a většinou je to drahé řešení. [6]

Chlordioxid, ClO_2

Použití chlórdioxidu jako dezinfekčního prostředku se rozmohlo v 90. letech minulého století a v mnoha aplikacích v současné době stále častěji nahrazuje chlór. Je možné ho dávkovat do studené i teplé vody a vykazuje podobně jako ozon velmi silné oxidační účinky. Aby byla zaručena oxidace v místě, kde má nastávat, je výhodné vyrábět chlórdioxid, také podobně jako ozon, až v místě spotřeby.

Chlórdioxid není tak reaktivní jako chlor či ozon a interaguje jen s určitými látkami ve vodě. Díky tomu je pro získání aktivního zbytkového dezinfekčního prostředku zapotřebí menší počáteční dávka. Lze ho tak použít i v případě většího organického znečištění, aniž by vytvářel vedlejší toxické produkty jako to dělá chlór, trihalometany a halogenoxalové kyseliny. Potenciálním rizikem může být nárůst anorganických vedlejších produktů např. chloritanů (ClO_2^-), jejichž limit v pitné vodě upravuje Vyhláška č. 252/2004 Sb. (0,2 mg/l). V případě vyšší koncentrace se do systému přidává nějaký typ filtrace, nejčastěji filtry s aktivním uhlím. [8]

Chlórdioxid ničí bakterie, viry i parazity. Speciálně proti virům je účinnější než chlór i ozon. Mezi hlavní výhody chlórdioxidu patří i jeho schopnost pronikat do biofilmů, které poskytují ochranu řadě patogenů, a proto se velmi často úspěšně nasazuje v místech, kde byla zjištěna přítomnost legionell. Má dlouhotrvající reziduální účinek, proto velmi dobře působí i v odlehklých a rizikových částech systému. Účinnost dezinfekce není navíc oproti použití chloru závislá na pH vody.

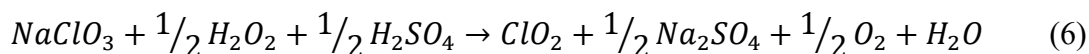
Možnosti dezinfekce vody s chlórdioxidem jsou široké. Uplatnění najde na komunálních úpravách vody a v čistírnách vod, v hotelech a nemocnicích, kde dominuje v odstraňování legionell z rozvodů i při dezinfekci vody ve ventilačních systémech chladících věží.

Rozšířený je i v průmyslu pro dezinfekci procesních vod. Oblíbený je zejména v potravinářství (bělení mouky, dezinfekce oplachové vody). Generátory chlordioxidu často najdete i v komerčních budovách či bytových domech.

Jak je uvedeno ve studii Internetového magazínu pro stavebnictví a architekturu ESTAV [9], pokud je chlordioxid použit v koncentracích 1-5 ppm, má svými desinfekčními účinky minimální negativní efekt na zvýšení korozních rychlostí v systému chladících vod.

Výroba chlordioxidu na ETE

Výroba chlordioxidu zavedená společností Nalco na základě patentovaného procesu SVP-PURE probíhá ve speciálním generátoru podle rovnice 6. [11]

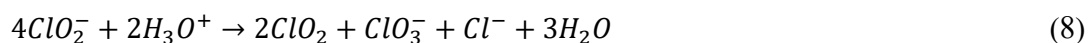


V generátoru vyrobený chlordioxid je rozpustný ve vodě v koncentraci až 3000 ppm. Chlordioxidem vysoce nasycená voda se dávkuje do 4 oddělených kanálů k jednotlivým oběhovým čerpadlům (2 × CCHO, 2 × TVN).

Nezreagovaný chlordioxid se při neutrálním pH pomalu (v řádu hodin) rozloží nejprve disproportionační reakcí na chloritan a chlorečnan, jak ukazuje rovnice 7.



Chloritan poté reaguje v kyselém prostředí (dávkování kyseliny sírové v nadbytku) zpět na chlordioxid, chlorečnan a chlorid podle rovnice 8.



Nezreagovaný chlordioxid se ve vodném prostředí rozkládá disproportionačními reakcemi jednak na chloritan a chlorečnan (rovnice 7) a jednak na chlorid a chlorečnan (rovnice 8).

Měření koncentrace chlordioxidu

Pro měření koncentrace chlordioxidu se používá několik metod.

Metoda s použitím přístroje Palintest Ltd. Kemio™ znázorněného na Obr. 3, využívá elektrochemickou techniku. Kemio™ provádí na jediném přístroji pomocí různých senzorů testy na brom, chlor (volný i celkový), chlordioxid, chloritan a kyselinu peroctovou. [12]



Obr. 3: Přístroj Palintest Ltd. Kemio™ s příslušenstvím [12]

NALCO WATER Oxidant Controller vyobrazený na Obr. 4 je určen k monitorování obsahu volného chloru, chlordioxidu nebo ozonu. Je to ale metoda málo citlivá, její nejnižší detekovatelná koncentrace je pravděpodobně mnohem vyšší než jakou lze v hlavním cirkulačním okruhu dosáhnout. Toto zařízení nedetekuje žádné vedlejší produkty reakce, takže není vhodné pro vody s vysokou koncentrací jiných organických látek, jako jsou huminové kyseliny. [13]



Obr. 4: Nalco Water Oxidant Controller [13]

Kolorimetry Hach DR890 a DR300 vyobrazené na Obr. 5 používají reakční práškové polštářky DPD na volný chlor značky Hach. Polštářky jsou určeny pro stanovení volného chloru metodou DPD Free Chlorine. Metoda DPD Free Chlorine je založena na reakci N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD) s volným nebo vázaným chlorem.

Reakcí vzniká rozpustný komplex červené barvy. Měří se absorbance tohoto barevného komplexu při 510 nm. [15] Intenzita zbarvení, která se měří ihned, vypovídá o množství volného chloru ve vzorku. [16] Metoda je platná dle normy ČSN ISO 7393-2 (757419) a je schopna rozlišit aktivní chlor a to celkový, volný, monochloramin, dichloramin a trichloramin. Zprávy z analýzy pitné vody provedené touto měřicí metodou uznává i agentura USEPA. [11]



Obr. 5: Kolorimetr Hach DR890 a DR300 [15]

Mikrobio – indikátory TTC dipslides firmy Lovibond (Obr. 6) indikují přítomnost mikroorganismů nejen ve vodě, ale i na površích, a nabízejí semikvantitativní metodu měření. Indikátory Dipslides nabízejí cennou pomoc při sledování mikrobiálního růstu všude tam, kde existuje potenciál překročení hodnoty 100 organismů v jednom mililitru kapalného vzorku. Každý dipslide má médium na 2 stranách, testování vody probíhá tak, že se celý slide ponoří do vody a 10 vteřin se louží, poté se zasune zpět do plastového pouzdra, které se vloží do inkubátoru, kde kultivace probíhá 24 - 48 hodin při teplotě 27 - 30°C. [17]



Obr. 6: Indikátory TTC dipslide od firmy Lovibond [17]

Zkumavkový test SRB (sulfate reducing bacteria) (Obr. 7) se používá ke stanovení bakterií redukujících síran, kdy se 2 ml vzorku vody přidají do zkumavky k médiu. Slámově zbarvené médium mění barvu na černou reakcí se sirovodíkem, který vytvářejí bakterie. Semikvantitativní výsledky jsou ovšem k dispozici až po 5 dnech. Podstatou zkoušky je vyhodnocení kontaminace vody anaerobními mikroorganismy, které dokážou redukovat sírany na siřičitany. [18]



Obr. 7: Zkumavkový test SRB [18]

Měření pH a oxidačně redukční potenciál (ORP) má značný potenciál, přestože se nejedná o přímé metody stanovení ClO_2 a vypočítat skutečnou koncentraci ve vodě je prakticky nemožné. Je poměrně přesné i při nízkých koncentracích a jedná se o jednu z mála metod, která vykazuje určitý potenciál v hlavním cirkulačním okruhu, kde je vysoké naředění, tedy nízká koncentrace chlordioxidu. [14]. Přístroje na měření pH a ORP jsou vyobrazeny na Obr. 8.



Obr. 8: WTW 2kanálový multimetr se senzory ORP, pH a příslušenstvím [14]

Specifičností elektrárny je vysoká „přirozená spotřeba chlordioxidu“ v doplňovací vodě. Tato přirozená spotřeba je popsána jako koncentrace přidaného chlordioxidu, která se využije při reakcích s jinými chemickými sloučeninami ve vodě. Tyto reakce jsou obvykle rychlé a jejich vedlejší produkty mohou mít stále biocidní účinek. Teprve pokud se tato spotřeba překročí, zůstává ve vodě zbytkový chlordioxid.

Protože každý chladicí systém této velikosti (CCHO cca 100 000 m³) a TVN je součástí tohoto okruhu, tj. ochlazená voda od chladících věží doplněná surovou/čiřenou vodou je velmi specifický, je třeba každému danému prostředí přizpůsobit dávkování. Celkovou dávku definují tři hlavní parametry, a to intenzita dávkování (kg/h), doba (délka) dávkování (h) a četnost (kolikrát denně). [11]

2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem projektu bylo otestování použití chlórdioxidu generovaného technologií PURATE v chladicí vodě ČEZ ETE a to jmenovitě v CCHO1 a TVN1.

Dalším cílem provozní zkoušky bylo snížit biologickou aktivitu v obou jmenovaných chladících okruzích, v TVN minimalizovat mikrobiologicky vyvolanou korozi svárových spojů austenitické nerezové oceli a v CCHO zajistit vyšší čistotu hlavního kondenzátoru a tím snížit ztráty ve výrobě.

3 Materiály a metody

H₂SO₄ v objemové koncentraci 75-80 % byla zakoupena od firmy NALCO Water, an Ecolab Company.

Patentovaná chemikálie PURATE (směs 40% NaClO₃ a 8% H₂O₂) pocházela od firmy NALCO Water, an Ecolab Company.

Palintest Ltd. Kemio™ byl dodán firmou Halma company.

NALCO WATER Oxidant Controller od firmy NALCO Water, an Ecolab Company.

Kolorimetry DR890 a DR300 od firmy HACH LANGE s.r.o., 2 kanálový přenosný multimetr se sondami pH a ORP od firmy WTW s.r.o.

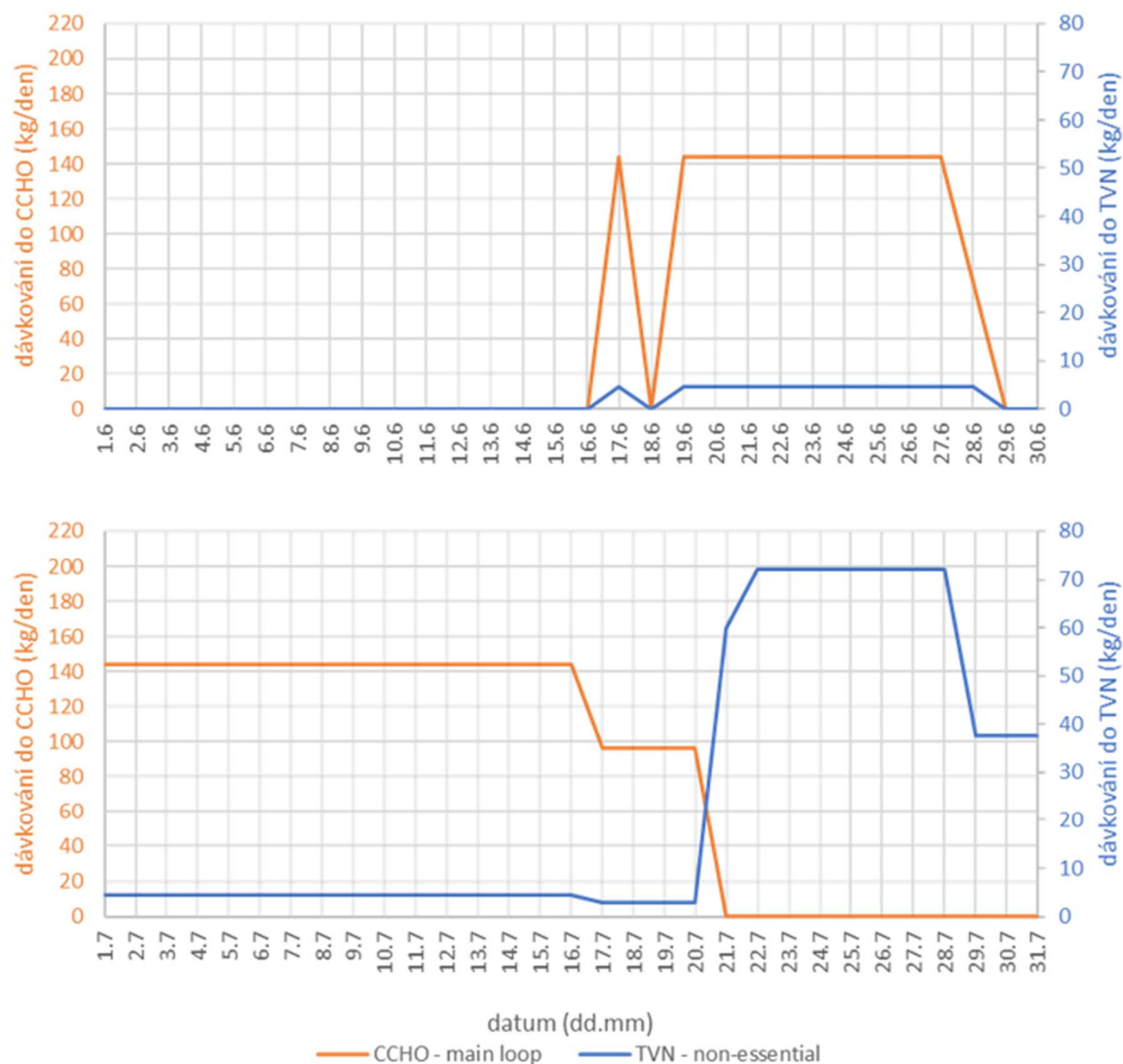
TTC Dipslides indikátory od firmy Lovibond, SRB zkumavkové testy od firmy Lovibond.

Chemický software elektrárny Temelín CHEMIS byl dodán firmou ChemComex.

On-line chemické sledování s dálkovým přenosem dat bylo prováděno systémem 3D TRASAR NEXT GENERATION od firmy NALCO Water, an Ecolab Company.

4 Výsledky a diskuze

První tři měsíce dávkování byly zaměřeny na zjištění technologických omezení a analytických možností. Průběh dávkování chlordioxidu v červnu a v červenci roku 2020 ukazuje Obr. 9.



Obr. 9: Dávkování ClO₂ do systémů CCHO a TVN v červnu a červenci 2020.

Z Obr. 9 je vidět, že dávkování bylo zahájeno 17. června, přičemž do TVN bylo dávkováno 1,5 kg/hod po dobu 90 minut 2× krát denně. Do CCHO bylo dávkováno 16× více, přesně 24 kg/hod. po stejnou dobu 90 minut se stejnou frekvencí 2× denně. Od 29.6. bylo dávkování do 30.6. přerušeno, znovu se začalo dávkovat 1. července.

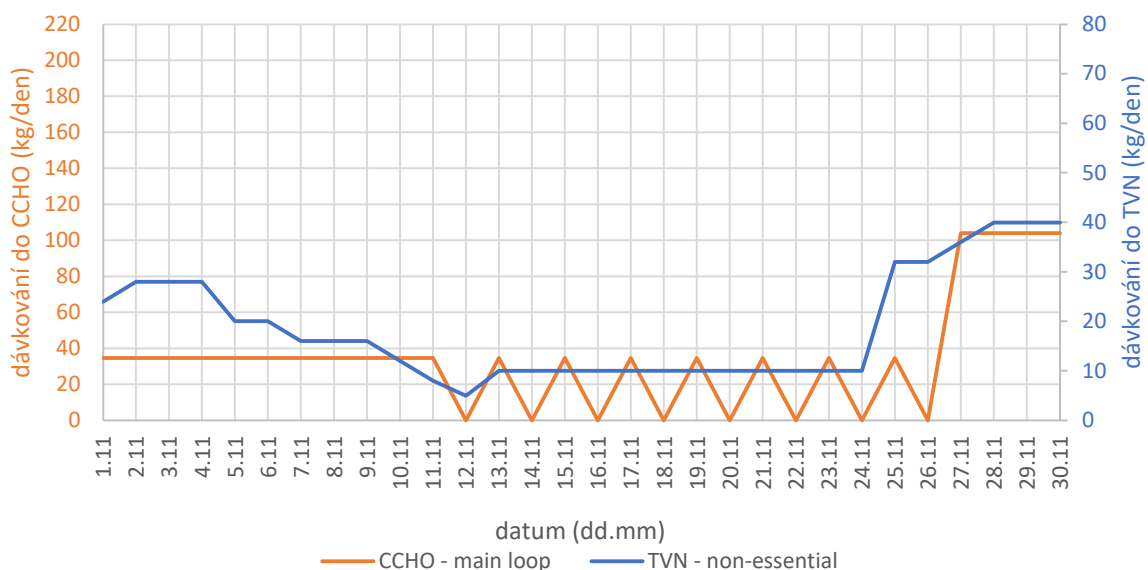
Dávkování do CCHO bylo od 17.7. sníženo z 90 na 60 minut a od 21.7. ukončeno úplně, zatímco do TVN bylo dávkování naopak krokově zvyšováno na 10 kg/hod (21.7.), 12 kg/hod (22.-28.7.) až nakonec 25 kg/hod (29.-31.7.), čas dávkování se měnil na 60 minut (17.-20.7.), 120 minut (21.-28.7.) až nakonec na 48 minut (29.-31.7.).

Změny prováděné v dávkovacích scénářích vycházely ze získávaných informací a technických možnostech generátoru.[11] Bylo provedeno několik testů spolehlivosti, testů časovačů a obecného nastavení. Zjistilo se, že pro měření zbytkové koncentrace chlordioxidu, je třeba dosáhnout určité základní hladiny koncentrace chlordioxidu, její přesná numerická hodnota se nepodařila v roce 2020 během testování definovat, protože se mění v závislosti na kvalitě chladicí vody. Když byla tato informace zjištěna, bylo další testování přesunuto na systém technické vody nedůležité (TVN), kde je technicky možné se nad tuto hladinu dostat.[11] Vycházelo se z měření na kolorimetrech Hach, během dávkování do chladicího systému se měřená koncentrace chlordioxidu na výstupu ze systému musela zvýšit alespoň o 0,2 mg/l.

Od srpna do října se dávkování do systémů CCHO a TVN opakovalo, zkoušely se různé scénáře, měnila se velikost dávky, délka dávkování i frekvence, než se v říjnu nastavila pro systém TVN dávka 12 kg/hod., po dobu 60 minut s frekvencí 2× za den a pro systém CCHO se zvolila varianta 52 kg/hod., po dobu 18 minut s frekvencí 4× za den. Podrobně jsou průběhy dávkování uvedeny v Příloze 1.

Z důvodu zhoršení kvality vody počátkem listopadu, bylo spuštěno čiření doplňovací i cirkulační vody na několik týdnů. Z tohoto důvodu se začalo testovat, nakolik čiření ovlivňuje potřebné množství chlordioxidu.

Obr. 10 ukazuje dávkování chlordioxidu do systémů CCHO a TVN v listopadu 2020.



Obr. 10: Dávkování chlordioxidu do systémů CCHO a TVN v listopadu 2020

Z Obr. 10 je na prvních listopadových dnech viditelná změna, došlo ke snížení potřebné dávky chlordioxidu do chladicího systému. Na základě analytických údajů se snižovala dávka až do bodu, kdy se dávkovalo jen nezbytné množství chlordioxidu k dosažení biocidního účinku, aby nedocházelo k nadměrné spotřebě chemikálií nebo přílišnému snižování pH. Zkušební období se ukázalo jako dostatečné k získání potřebných zkušeností s ovládáním technologie PURATE v parametrech, jako je čas, intenzita dávkování, nastavení hodnot tlaku a mnoho dalších.

Snížení biologické aktivity v technické vodě nedůležité TNV1 bylo plně dosaženo a je popsáno v dokumentu „Závěrečná zpráva k projektu zaměřeného na hodnocení biologického stavu chladicích vod a stěrů z osazených kupónů v areálu ETE” vyhotoveném na VŠCHT v prosinci 2020.

Tab. I ukazuje výsledky vzorků vody TVN1 od února do listopadu 2020, výsledky byly získány ve spolupráci s autorkou Říhovou Ambrožovou z pracoviště VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí. [19]

Tab. I: Technická voda nedůležitá 1 (TVN1) – první tři vzorky bez ošetření, další tři vzorky s ošetřením ClO₂ [19]

Etapa / Datum	Hodnocené mikrobiologické ukazatele (ČSN EN ISO 6222, předpis č. 82 dle Švorcové, ČSN ISO 7954:1994, ČSN EN ISO 16266)					
	KUMI22 [KTJ/ml]	KUMI36 [KTJ/ml]	FeB [KTJ/10ml]	MnB [KTJ/10ml]	MIMY [KTJ/10ml]	PSA [KTJ/10ml]
1 / 26. 2. 2020	4 800	2 500	30	0	180	50
2 / 25. 5.	1 810	585	560	0	30	0
M _{před} / 28. 7.	7 000	2 800	750	240	370	108
M _{po} / 28. 7.	1 035	380	0	0	3	0
3 / 8. 9.	280	120	0	0	30	16
4 / 30. 11.	280	230	0	0	5	4

KUMI22: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C, KUMI36: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 36 °C, FeB: železité bakterie, MnB: manganové bakterie, MINY: mikromycety (plísňe a kvasinky), PSA: pseudomonády, Mpřed: mimořádný odběr před ošetřením, Mpo: mimořádný odběr po ošetření

Jak je uvedeno v Tab. I, první 3 odběry vzorků vody, 26.2., 25.5. a 28.7. byly provedeny před spuštěním dávkování chlordioxidu do okruhu TVN1. Ukazují počty mikroorganismů obsažených ve volném vodním sloupci, které se zde běžně vyskytují. Následující tři odběry proběhly 28.7., 8.9. a 30.11. během dávkování chlordioxidu do systému TVN1. Výsledky dokazují razantní snížení počtu mikroorganismů ve volném vodním sloupci.

Tab. II ukazuje výsledky stěrů z korozních kupónů v TVN1 od února do listopadu 2020, výsledky byly získány ve spolupráci s autorkou Říhovou Ambrožovou z pracoviště VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí. [19]

Tab. II: Stěry z kupónů v technické vodě nedůležité 1 (TVN1) - první dva vzorky bez ošetření, další dva vzorky s ošetřením ClO₂ [19]

Etapa / Datum	Hodnocené mikrobiologické ukazatele (ČSN EN ISO 6222, předpis č. 82 dle Švorcové, ČSN ISO 7954:1994, ČSN EN ISO 16266)					
	KUMI22 [KTJ/ml]	KUMI36 [KTJ/ml]	FeB [KTJ/10ml]	MnB [KTJ/10ml]	MIMY [KTJ/10ml]	PSA [KTJ/10ml]
1 / 26. 2. 2020	10 000	6500	4 200	0	2 200	1
2 / 25. 5.	nehodnoceno					
3 / 8. 9.	190	150	10	0	300	0
4 / 30. 11.	1 180	98	1	0	87	0

KUMI22: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C, KUMI36: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 36 °C, FeB: železité bakterie, MnB: manganové bakterie, MIMY: mikromycety (plísňe a kvasinky), PSA: pseudomonády, Mpřed: mimořádný odběr před ošetřením, Mpo: mimořádný odběr po ošetření

První odběr uvedený v Tab. II (26.2.) byl proveden před spuštěním dávkování chlordioxidu do okruhu TVN1. Ukazuje počty mikroorganismů obsažené ve stěru z kupónu, které se zde běžně vyskytují. Následující dva odběry proběhly 8.9. a 30.11. během dávkování chlordioxidu do systému CCHO1. Výsledky dokazují razantní snížení počtu mikroorganismů ve stěru z korozního kupónu. Odběr korozních kupónů z 25.5. nebyl pro technické problémy při odběru hodnocen.

Tab. III ukazuje výsledky vzorků vody CCHO1 od února do listopadu 2020, výsledky byly získány ve spolupráci s autorkou Říhovou Ambrožovou z pracoviště VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí. [19]

Tab. III: Voda v hlavním cirkulačním okruhu 1 (CCHO1) – první dva vzorky bez ošetření, další čtyři vzorky s ošetřením ClO₂ [19]

Etapa / Datum	Hodnocené mikrobiologické ukazatele (ČSN EN ISO 6222, předpis č. 82 dle Švorcové, ČSN ISO 7954:1994, ČSN EN ISO 16266)					
	KUMI22 [KTJ/ml]	KUMI36 [KTJ/ml]	FeB [KTJ/10ml]	MnB [KTJ/10ml]	MIMY [KTJ/10ml]	PSA [KTJ/10ml]
1 / 26. 2. 2020	7 000	3 200	30	0	550	170
2 / 25. 5.	2 220	1 195	700	0	80	1
M / 28. 7.	10 050	5 040	1 460	280	410	203
M / 11. 8.	124 000	62 400	840	3	110	890
3 / 8. 9.	7 300	4 700	670	8	180	37
4 / 30. 11.	2 080	1 740	12	0	147	42

KUMI22: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C, KUMI36: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 36 °C, FeB: železité bakterie, MnB: manganové bakterie, MIMY: mikromycety (plísňe a kvasinky), PSA: pseudomonády, Mpřed: mimořádný odběr před ošetřením, Mpo: mimořádný odběr po ošetření

První tři odběry vzorků uvedené v Tab. III (26.2., 25.5. a 28.7.) byly provedeny před spuštěním dávkování chlordioxidu do okruhu CCHO1. Ukazují počty mikroorganismů obsažených ve volném vodním sloupci, které se zde běžně vyskytují. Tři odběry proběhly ve dnech 28.7., 8.9. a 30.11. během dávkování chlordioxidu do systému CCHO1. Výsledky neukazují snížení počtu mikroorganismů ve volném vodním sloupci. Odběr provedený 11.8. byl po několika denní odstavce v dávkování chlordioxidu, společně s tím, že se jedná o odběr v letním měsíci, jsou hodnoty mikroorganismů takto vysoké.

Tab. IV ukazuje výsledky stěrů z kupónů v CCHO1 od února do listopadu 2020, výsledky byly získány ve spolupráci s autorkou Řihovou Ambrožovou z pracoviště VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí. [19]

Tab. IV: Stěry z kupónů v hlavním cirkulačním okruhu 1 (CCHO1) – první dva vzorky bez ošetření, další tři vzorky s ošetřením ClO₂ [19]

Etapa / Datum	Hodnocené mikrobiologické ukazatele (ČSN EN ISO 6222, předpis č. 82 dle Švorcové, ČSN ISO 7954:1994, ČSN EN ISO 16266)					
	KUMI22 [KTJ/ml]	KUMI36 [KTJ/ml]	FeB [KTJ/10ml]	MnB [KTJ/10ml]	MIMY [KTJ/10ml]	PSA [KTJ/10ml]
1 / 26. 2. 2020	10 000	12 400	1 700	0	1 700	10
2 / 25. 5.	17 400	27 300	3 500	0	500	100
3 / 8. 9.	4 200	8 460	2 380	0	1 000	18
4 / 30. 11. (1)	1 480	1 230	128	0	760	10
4 / 30. 11. (4)	4 760	3 967	1 124	0	580	4

KUMI22: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C, KUMI36: kultivované mikroorganismy se specifikací růstu při 36 °C, FeB: železité bakterie, MnB: manganové bakterie, MIMY: mikromycety (plísňe a kvasinky), PSA: pseudomonády, Mpřed: mimořádný odběr před ošetřením, Mpo: mimořádný odběr po ošetření

První dva odběry vzorků uvedené v Tab. IV (26.2. a 25.5.) byly provedeny před spuštěním dávkování chlordioxidu do okruhu CCHO1. Ukazuje počty mikroorganismů obsažených ve stěru z kupónu, které se zde běžně vyskytují. Následující dva odběry proběhly 8.9. a 30.11., přičemž v listopadu se kupóny odebíraly ze dvou pozic, během dávkování chlordioxidu do systému CCHO1. Výsledky ukazují snížení počtu mikroorganismů ve stěru z korozních kupónů.

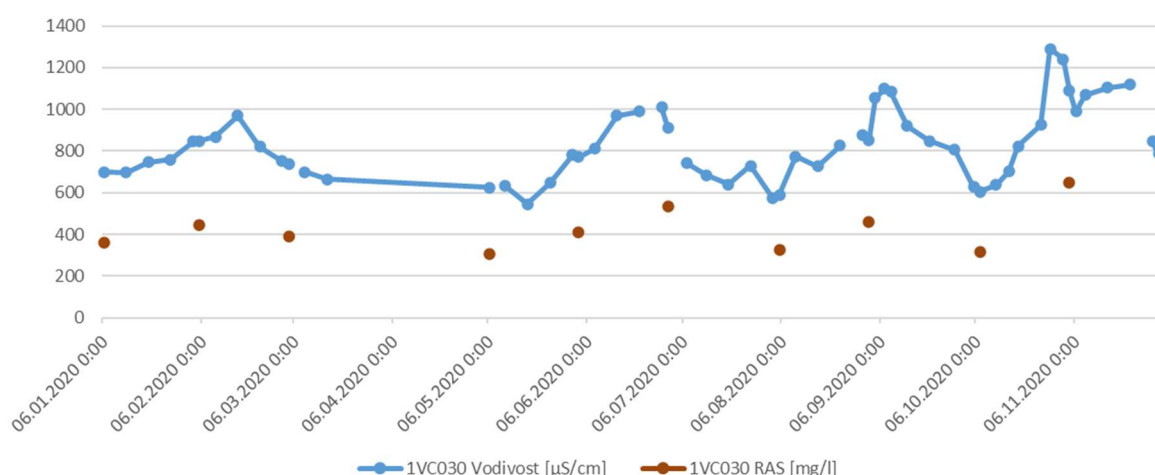
Technologie PURATE má zejména v systému technické vody nedůležité (TVN) významný dopad na biologický růst a biologickou přítomnost. Dopad biologické aktivity na hlavní cirkulační okruh (CCHO) byl zanedbatelný, přesto byl v určitých časových intervalech patrný mírný nárůst výkonu na kondenzátoru.

Mikrobiologické výsledky v hlavním chladicím okruhu ukazují, že planktonické mikrobiologické počty (ve vodě) zůstávají stejné, ale je pozorovatelný pokles počtu přisedlých (stěry). Přisedlé mikrobiologické organismy mohou způsobovat mikrobiologickou korozi a v kondenzátoru ztráty vyrobené energie.

Vliv na kvalitativní parametry chladicích okruhů a na korozi

Chladicí okruh CCHO1

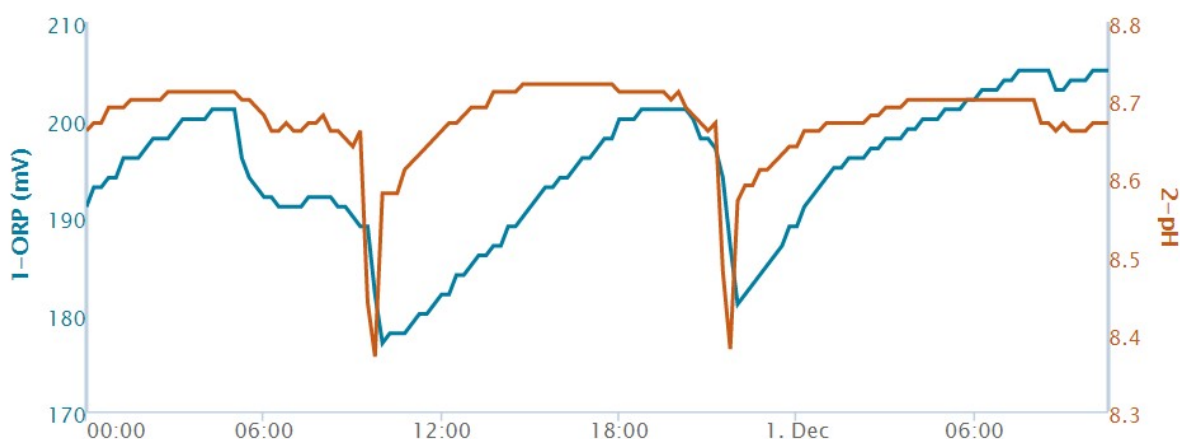
Teoreticky mohou být dávkováním chlordioxidu ovlivněny parametry sírany (SO_4^{2-}), chloridy (Cl^-), chemická spotřeba kyslíku (CHSK), biologická spotřeba kyslíku (BSK), pH, kyselinová neutralizační kapacita při hodnotě pH 4,5 ($\text{KNK}_{4,5}$) a nepolárně extrahovatelné látky (NEL), proto byly všechny tyto parametry podrobně sledovány a jejich trendové průběhy porovnány s hodnotami z minulých let. Z výsledků bylo potvrzeno, že dávkování chlordioxidu nemá z dlouhodobého hlediska vliv na kvalitativní parametry chladicího okruhu. Všechny sledované parametry se porovnávaly s parametrem vodivosti uvedeným na Obr. 11. Zkratka 1VC030 patří do SJZ (systém jednotného značení) na ETE, tato zkratka jasně definuje odběrové místo vzorku chladicí vody.



Obr. 11: Průběh vodivosti a RAS (rozpuštěné anorganické soli)

Z Obr. 11 je vidět, že vodivost se pohybovala od 500 do 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, což odpovídá normálním trendům v rámci ročního sledování. Vodivost na Obr. 11 je zde uvedena proto, že nejvýrazněji ovlivňuje všechny druhy iontů/molekul prostým zahuštěním v okruhu. Ostatní sledované parametry jsou uvedeny v Příloze 2.

Místní vliv je viditelný na analýzách dat z kratší doby, převzatých z on-line měření na CCHO1. Na Obr. 12 je vidět, že bezprostředně po dávkování dochází k malému zvýšení a poté na několik hodin k významnému poklesu oxidačně-redukčního potenciálu (ORP), stejně tak jako k poklesu pH způsobenému nadměrným množstvím kyseliny H_2SO_4 využívané v procesu generování chlordioxidu.



Obr. 12: Hodnoty pH a ORP v průběhu dne 30.11.2020

Místní dopad na vodivost byl zanedbatelný, její hodnoty se ve sledovaném dnu 30.11.2020 pohybovaly v rozmezí od 890 do 920 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Chladicí okruh TVN1

Analýzy systému technické vody nedůležité měly srovnatelné výsledky jako v CCHO1. V chladicím okruhu TVN1 jsou patrné nárůsty vodivosti při dávkování a poté poklesy, respektive na zahuštění vody v okruhu TVN od začátku dávkování v červnu 2020. Hodnoty vodivosti se pohybovaly od 360 do 990 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a hodnoty pH od 6,8 do 8,7. Vyšší vodivost je způsobena nárůstem Cl^- a SO_4^{2-} jak ukazuje Obr. 13, zdrojem chloridů je vnos se surovou vodou a zdrojem síranů je používaná kyselina sírová. V období dávkování chlordioxidu (06-11/2020) nedošlo k významným změnám, stejně jako v okruhu CCHO1. 1VB050 je chemické označení odběrového místa systému TVN1 na strojovně prvního výrobního bloku.

Vliv na korozi

Koroze byla sledována externě pomocí standardních korozních kupónů. Monitorování koroze bylo provedeno na nerezovém kupónu jakosti dle ČSN 17 248, EN 1.4541 Vlastní analýza a vyhodnocení externě na VŠCHT.

Míra celkové koroze oceli jakosti dle ČSN 17 248, EN 1.4541 nepřekročila v roce 2020 hodnotu $V_{\text{KM}_C} < 1 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ (mikrometr za rok). Na základě výsledků dlouhodobých korozních zkoušek pomocí kupónů z oceli 1.4541 (tj. oceli s nejnižší odolností proti lokální korozi) vyplývá, že pokud nedojde k lokálnímu napadení, poskytují tyto vysoce legované oceli nevyčerpatelnou

životnost. Rychlost jejich koroze v prostředí chladicí vody lze konzervativně hodnotit na úrovni rychlosti celkové koroze $V_{KM_C} < 2 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$.

Ze zprávy Bystrianského a Návoje [20] je zřejmé, že mezi vodními systémy ošetřenými a neošetřenými chlordioxidem nedochází obecně k významným negativním změnám koroze.

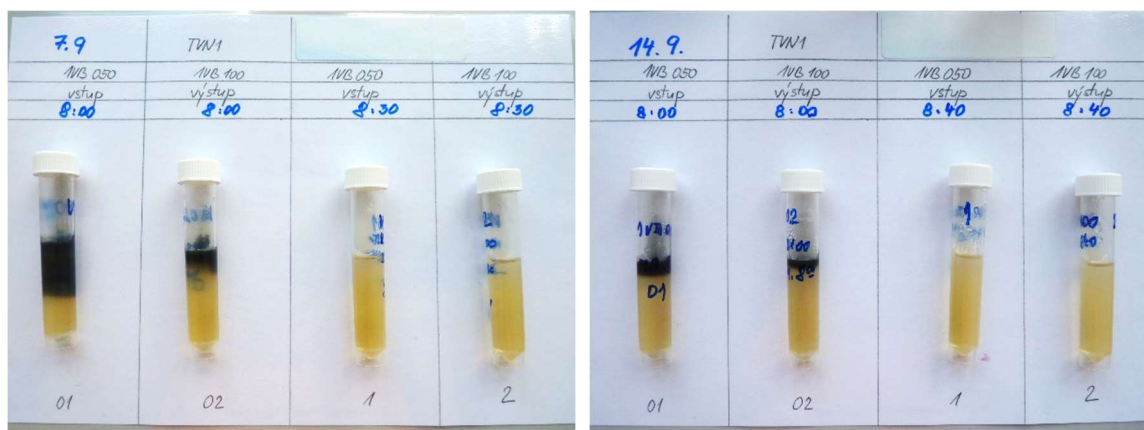
Na Obr. 13 je znázorněn průběh vodivosti Cl^- (část A) a SO_4^{2-} (část B) v okruhu TVN1 v období 1-12/2020



Obr. 13: Průběh vodivosti Cl^- (část A) a SO_4^{2-} (část B) v okruhu TVN1 v období 1-12/2020

Mikrobiologické stanovení kontaminace chladících okruhů

Obr. 14 ukazuje zkumavkový test SRB ze systému technické vody nedůležité ze dne 7. a 14.9.2022 pro ukázkou desinfekčních účinků chlórdioxidu během dávkování.



Obr 14: Kultivační sledování mikrobiologické kontaminace ve dnech 7. a 14.9.2022

Zkumavky označené 01 jsou ze vstupu do systému před dávkováním chlórdioxidu, 02 jsou z výstupu před dávkováním, zkumavky označené 1 jsou ze vstupu během dávkování, 2 jsou z výstupu během dávkování. Černě zbarvené zkumavky ukazují kontaminaci síran redukujícími bakteriemi, slámově žlutě zbarvené zkumavky ukazují účinnost desinfekce chlórdioxidu během dávkování.

Z Obr. 14 je patrné, že ve vzorcích z částí před dávkováním chlórdioxidu jsou ve značném množství přítomné bakterie schopné redukovat sírany na sulfidy. Po přidavku desinfekčního činidla nedocházelo ke vzniku tmavě zbarvených sulfidů.

Obr. 15 ukazuje semikvantitativní metodu měření mikrobiologické kontaminace pomocí TTC Dipslide testovacích tělísek, která jsou z obou stran pokryta kultivačním agarem.



Obr. 15: Kultivační sledování mikrobiologické kontaminace TTC Dipslide test ve dnech 7. a 14.9.2020

Zkumavky označené 01 jsou ze vstupu do systému před dávkováním, 02 jsou z výstupu před dávkováním, zkumavky označené 1 jsou ze vstupu během dávkování, 2 jsou z výstupu během dávkování. Červené tečky na agaru ukazují mikrobiologickou kontaminaci chladicího okruhu, čím větší počet, tím vyšší znečištění, na obrázku je vidět rozdíl před dávkováním a během dávkování chlórdioxidu.

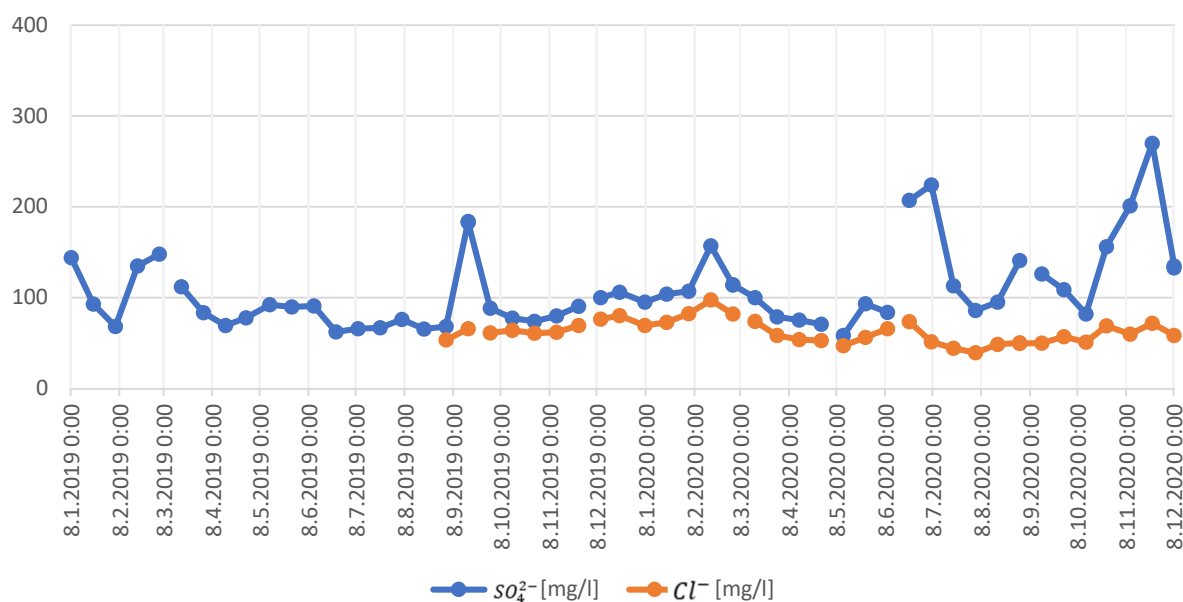
Z Obr. 15 je patrné, že ve vzorcích před dávkováním je mikrobiologická kontaminace vysoká, po dávkování desinfekčního činidla kontaminace klesla. Ve vzorcích ze dne 14.9. nejsou rozdíly mikrobiologické kontaminace před dávkováním a po dávkování jasně zřetelné, mikrobiologická kontaminace se místo očekávaných červených teček, vybarvila plošně na agaru.

Výsledky kultivačního sledování mikrobiologické kontaminace z hlavního cirkulačního okruhu nepřinesly přesvědčivé důkazy. Některé indikátory ukazovaly při dávkování lepší výsledky, jiné je měly podobné. Tato metoda byla použita hlavně k ověření biocidních účinků chlórdioxidu a jeho vedlejších produktů. Vhodnost se ukázala u technické vody nedůležité, ale v hlavním cirkulačním okruhu nebyly výsledky přesvědčivé, pravděpodobně by byla potřeba vyšší dávka.

Limity pro odpadní vodu vypouštěnou z ETE

Na Obr. 16 jsou ukázány hodnoty síranů a chloridů ve vypouštěné vodě z ETE. Z Obr. 16 je patrné, že parametry Cl^- a SO_4^{2-} nejsou v odpadní vodě nijak ovlivněny dávkováním chlordioxidu, vyloučit navýšení těchto dvou sledovaných aniontů v odpadních vodách ETE patřilo mezi nejdůležitější úkoly z důvodu limitů vodohospodářského rozhodnutí. Mezi rokem 2019 (bez dávkování) a 2020 (s dávkováním) není žádný rozdíl. Síraný jsou v odpadních vodách silně ovlivněny při čiření surové vody nebo při čiření odluhu „části chladicí vody“ okruhu. K čiření se jako primární metalický koagulant používá $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a do vody se tak dostává aniont SO_4^{2-} . Limit pro SO_4^{2-} je 400 mg/l, pro koncentraci Cl^- není ve vodoprávním rozhodnutí limit stanoven.

Na základě těchto výsledků, může být technologie PURATE použita i na HVB2.



Obr. 16: Hodnoty aniontů SO_4^{2-} a Cl^- ve vypouštěné vodě 2019-2020

Vliv dávkování chlordioxidu na výkon kondenzátoru

Od 12. června do 6. července byl zaznamenán mírný pokles odchylky teploty přiblížení, což je rozdíl mezi saturační teplotou páry a oteplené chladicí vody, tato skutečnost může indikovat navýšení výkonu. Ve stejném období bylo v provozu čiření surové vody, které snižuje přirozenou spotřebu chlordioxidu a poté maximalizuje koncentraci chlordioxidu dostupného pro odstraňování biologického znečištění, existuje předpoklad, že zaznamenané zlepšení výkonu je způsobeno synergickým efektem úpravy vody a dávkování chlordioxidu.

Proběhlo vyhodnocení dat z TTD (Terminal Temperature Difference), což je teplota kondenzátu mínus teplota oteplené chladicí vody (čím blíže nule tím lépe) a TR (Temperature Rise) což je zvýšení teploty chladicí vody průchodem přes kondenzátor a ztrátu MW/h na kondenzátoru 09/2020.

V září bylo zaznamenáno zlepšení výměny tepla, na dva týdny se snížila ztráta o 1,21 MW/h.

Pokles odchylky teploty přiblížení zaznamenaný mezi 3. a 16. zářím vedl ke snížení ztrát o 1,21 MW/h. To také znamená zisk dodatečného výkonu v hodnotě 1,21 MW/h.

Takové zlepšení by se dalo vysvětlit nižším vnikáním vzduchu do kondenzátorů, ale rozpuštěný kyslík v kondenzátu takové snížení neprokázal. Vysvětlit zlepšení může i snížení biologického znečištění. Chlordioxid byl během tohoto období v dávkovacích místech 1 a 4 dávkován intenzitou 52 kg/h po dobu 60 minut denně, to může vysvětlovat změnu pozorovanou ve výkonu. Pokud bude tato hypotéza potvrzena, září by ukazovalo, jak kritická je intenzita dávkování chlordioxidu pro odstranění biofilmu z povrchu kondenzátoru.

Tento trend mohla zapříčinit i změna podmínek (změna průtoku chladicí vody od 16. do 22. září). Intenzita dávkování je omezena kapacitou a rezidua jsou výrazně ovlivněna nutností relativně vysoké přirozené spotřeby chlordioxidu v surové vodě.

V říjnu výkonnost v čase kolísala (rostla a poté klesala). Na základě koncentrace rozpuštěného kyslíku v kondenzátu to nelze vysvětlit změnou úrovně vzduchové clony na straně páry v průběhu času.

Vysvětlení může být také měnící se úrovní biologického znečištění v čase. Doba dávkování chlordioxidu se od konce září zkrátila, což může vysvětlovat úvodní pokles výkonu. Následující zlepšení výkonu zaznamenané od 19. října může souviset s nižší biologickou zátěží v chladicím systému. V období od 16. do 19. října, tedy těsně před zlepšením výměny tepla,

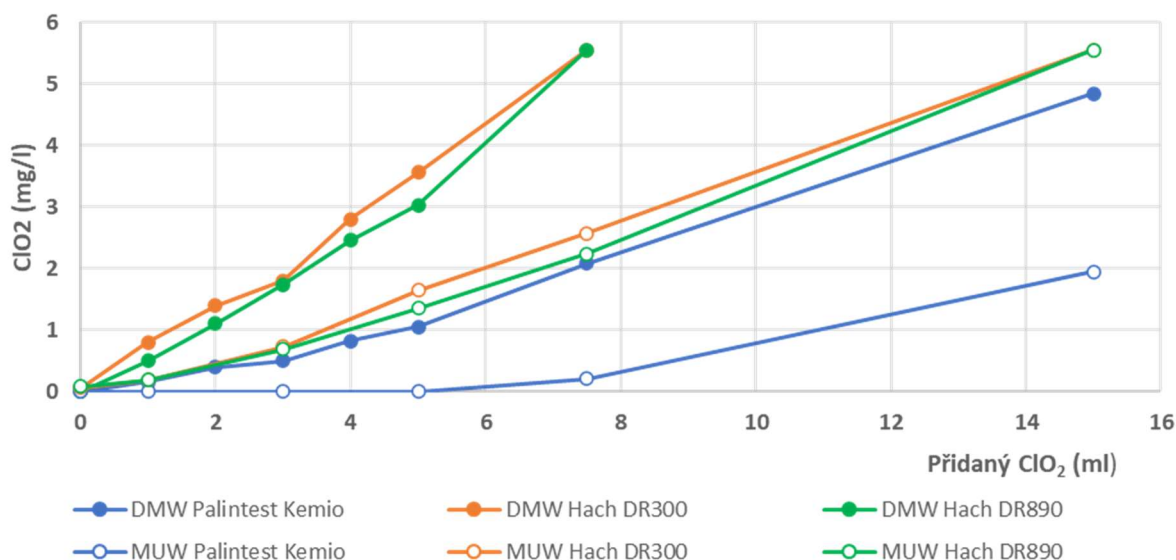
probíhalo čiření surové vody. Protože čiření snižuje spotřebu chlordioxidu a poté maximalizuje jeho koncentraci dostupnou pro odstraňování biologického znečištění, má nepřímý dopad na biologické znečištění na úrovni kondenzátoru a tím i na výměnu tepla.

V listopadu byl výkon ovlivněn zejména změnami průtoku chladicí vody. Od konce října se doba dávkování chlordioxidu opět zkrátila. Nebyly zaznamenány žádné důkazy dopadu dávkování chlordioxidu na výměnu tepla.

Podrobné hodnocení je součástí Závěrečné zprávy provozní zkoušky PURATE 2020 v příloze č.7 a 8.

Laboratorní zkoušky měření chlordioxidu na přístrojích

Na Obr. 17 jsou uvedeny hodnoty koncentrací chlordioxidu měřené třemi typy přístrojů: Kemio, DR 890 a DR300.



Obr. 17: Porovnání možnosti stanovení ClO₂ v demineralizované vodě (DMW) a doplňovací vodě (MUW) metodami Palintest Kemio a Hach DR300 a Hach DR890

Jak je z Obr. 17 vidět, přístroje DR890 a DR300 mají v celém rozsahu měřených koncentrací velmi podobné výsledky. Přístroj Kemio ovšem poskytuje v celém rozsahu měřených koncentrací mnohem nižší hodnoty. Kemio má navíc i vysokou minimální detekovatelnou koncentraci. Při zvyšování koncentrace přidaného chlordioxidu v laboratorním prostředí, přístroj Kemio změřil hodnoty až mnohem později než testované kolorimetry. Při měření na strojovně byly výsledky ještě méně přesné, z tohoto důvodu nebylo možné naměřit v hlavním cirkulačním okruhu nic jiného než nulu, a to ani při maximální intenzitě dávkování 52 kg/h, která by měla vést k teoretické koncentraci 0,8 mg/l. Na základě výsledků bylo od dalšího používání přístroje Kemio upuštěno.

Přístroj Kemio™ nepoužívá žádné sklo, jeho rozsah měření je 0,02 - 50 mg/l chlordioxidu [12] a je certifikován na vodotěsnost, takže je vhodný pro použití i v náročných provozních podmínkách. Jedná se o vzorkovací elektrochemickou metodu, která používá speciální elektrody na jedno použití. Výhody této metody jsou malá spotřeba vzorku cca 30 ml, přístroj je přenosný, odolný a vodotěsný. Vysoká opakovatelnost výsledků díky minimálnímu zasahování

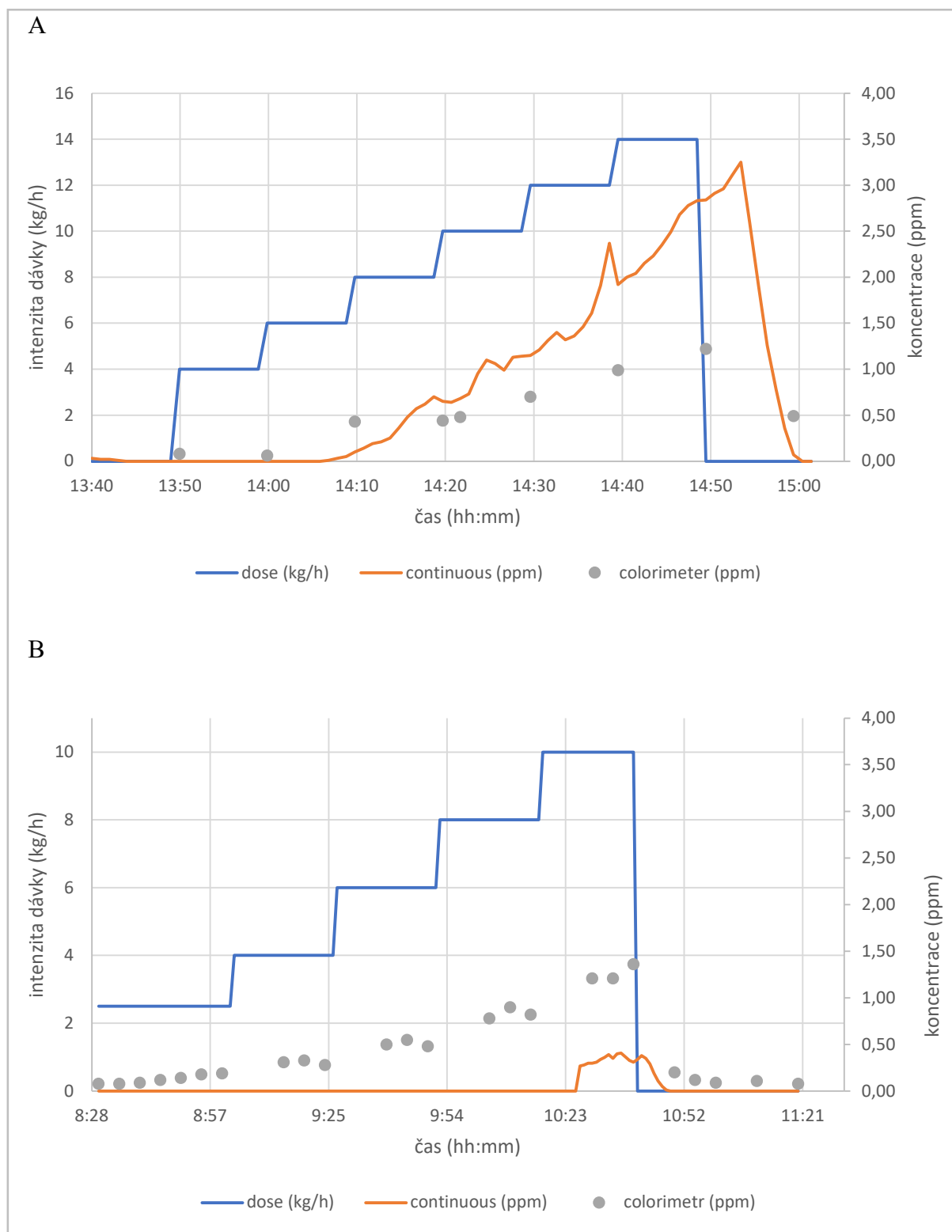
uživatele a není citlivý na barvu, zákal, plovoucí částice ani okolní světlo. Nevýhody této metody jsou, že nelze měřit kontinuálně, hodnota se neukáže hned a jeden test trvá přibližně 2 minuty. V průběhu testování bylo zjištěno, že výsledky jsou silně ovlivněny vedlejšími reakcemi s huminovými kyselinami, které jsou typické pro Vltavskou vodu. [11]

Mezi výhody kolorimetrů Hach DR890 a Hach DR300 patří malé množství potřeby vzorku pro měření, cca 10 ml, přístroje jsou přenosné, odolné a vodotěsné. Oba přístroje vykazovaly velmi podobné výsledky, jsou necitlivé na barvu i zákal díky slepému stanovení vzorku před každým měřením. Jsou robustní, měří také vedlejší produkty reakcí chlordioxidu ve vodě, takže mají vyšší citlivost při nižších koncentracích. [11]

Mezi nevýhody lze zahrnout, že provedení každého testu trvá přibližně 45 až 60 sekund, metodou nelze měřit kontinuálně a k získání neměnných výsledků je zapotřebí více dovedností než u přístroje Kemio. Přístroje jsou vhodnější kvůli nižší detekovatelné koncentraci a celkové stabilitě této metody. Kolorimetr Hach DR300 se ukázal být stejně přesný jako DR890. Na rozdíl od přístroje Palintest Kemio™ byly tyto analyzátory schopny detekovat vedlejší produkty vzniklé reakcí chlordioxidu s chemickými sloučeninami odpovědnými za přirozenou spotřebu chlordioxidu. Tyto vedlejší produkty nejsou tak účinné jako samotný chlordioxid, ale dle mikrobiálních výsledků mají také určitý biocidní účinek. [11]

Testování přístroje Nalco Water Oxidant Controller

Přístroj byl vyzkoušen na chladicím okruhu technické vody nedůležité, kde bylo možné dávkovat mnohem vyšší koncentrace chlordioxidu. Výsledky jsou ukázány na Obr. 18.



Obr. 18: Kontinuální měření chlordioxidu v TVN z 11.11.2020 (A) a 18.11.2020 (B)

Jak je vidět z Obr. 18, detekovatelnost chlordioxidu v okruhu je poměrně vysoko. U kontinuálního měřiče nebylo možné zajistit spolehlivou kalibraci, měřené hodnoty nejsou v čase stabilní, a proto není možné zajistit přesnost a opakovatelnost měření.

Hlavní problém se ale ukázal při obdobném testu o týden později, kdy při stejném dávkování byly výsledky naprosto odlišné. Nejnižší detekovatelná úroveň byla u kontinuálního měřiče natolik vysoká, že byl online analyzátor nepoužitelný. Při údržbě bylo zjištěno, že je sonda velmi špinavá a komora ucpaná nerozpustnými látkami. Z důvodu náročnosti údržby přístroje a nestability měření bylo od dalšího testování upuštěno. Nalco Water Oxidant Controller má následující výhody, je to kontinuální elektrochemické měření každých několik sekund, analogové připojení k jednotce 3DTrasar, která umožňuje vzdálené čtení.

Mezi nevýhody této metody patří vysoká citlivost, je vhodný pouze pro naprosto čistou vodu, jedná se o objemné zařízení, stálé napájení 230 V, vyžaduje velmi častou údržbu a čištění. [11]

ORP i pH jsou elektrochemické metody, které jsou velmi podobné. [14] Mají společnou i většinu výhod a nevýhod. Mezi výhody patří kontinuální elektrochemické měření každých několik sekund, lze připojit k jednotce 3DTrasar, která umožní vzdálené čtení, metoda není složitá, je s ní mnoho zkušeností, je levná a snadno kontrolovatelná, kalibrovatelná nebo vyměnitelná. Mezi nevýhody patří, že se neměří chlordioxid, ale pouze jeho účinky na okolí, při delším měření zařízení vyžaduje napájení 230 V, na baterii vydrží přístroj v provozu podle četnosti zapisování výsledků do paměti (1-7 dní), měřené hodnoty mají tendenci se po čase odchýlovat, je nutná kontrola a kalibrace certifikovanými roztoky. [11]

Indikátory TTC dipslides pro mikrobiologické sledování povrchů a kapalin. Použití je bezpečné, spolehlivé, ekonomicky výhodné a rychlé. Test slouží pro zjištění přítomnosti mikroorganismů. Výsledky kontaminace jsou do 48 hodin. [17]

Zkumavkový test SRB je správnou volbou pro detekci anaerobních bakterií způsobujících mikrobiologickou korozi. [18]

Rok 2020 byl pilotním zavedením projektu PURATE, vůbec se nehodnotilo, jaká dávka chlordioxidu je dostatečná a jaká ne, hodnotil se celý průběh roku. První půl rok před dávkováním se porovnával s půl rokem s dávkováním. Závěrem bylo, že v TVN došlo k poklesu množství jak mikroorganismů ve vodě, tak přisedlých na površích a v CCHO se vyhodnotil pokles pouze přisedlých. Vysvětlení spočívalo v tom, že maximální výroba 52 kg/hod je pro tak velký okruh a velké množství vody v CCHO nedostatečný a bylo doporučeno zakoupení většího zařízení.

Testovaly se intenzity dávkování (kg/h), délky dávkování (h) a četnosti dávkování za 24 hodin.

Zkoušely se různé scénáře. Dvakrát denně střední intenzitou po dobu 90 minut, jednou denně vysokou intenzitou po dobu jedné hodiny, třikrát denně vysokou intenzitou po dobu 20 minut. [11] Další varianty jsou součástí Závěrečné zprávy provozní zkoušky PURATE 2020 v příloze č.4.

Vzhledem k výsledkům bylo doporučeno posílit režim dávkování chlordioxidu, aby se dosáhlo rychlejšího a výraznějšího snížení biologického znečištění a významnějšího dopadu na výměnu tepla, a tím i na chladicí výkon.

Dosáhnout toho lze různými postupy:

- Zvýšením intenzity dávkování do chladicí vody, ale k tomu by byla nutná vyšší kapacita výroby chlordioxidu než 52 kg/h.
- Prodloužením denní doby dávkování.
- Snížením přirozené spotřeby chlordioxidu v chladicí vodě nepřetržitým čiřením doplňovací vody nebo bočním čiřením systému

U dostupných použitelných analytických metod bylo rozhodnuto k měření skutečné biologické kontaminace pokračovat v používání indikátorů Dipslides (celkové, SRB), a to v chladicí (TVN, CCHO) i doplňovací vodě. Dále pak zavést on-line měření pH a ORP na všechny sledované trasy a pro přímé měření chlordioxidu a vedlejších produktů používat kolorimetrickou metodu Hach.

6 Závěr

Provozní zkouška PURATE probíhala od 1. června do 30. listopadu 2020 na hlavním výrobním bloku č.1 (HVB1), chlordioxid byl dávkován do technologických vod CCHO1 a TVN1.

V systému TVN byl během zkušebního roku dávkování chlordioxidu zaznamenán významný pokles mikrobiální kontaminace planktonických a přisedlých mikroorganismů ve vodě i na povrchu korozních kupónů.

V systému CCHO byl zaznamenán pokles přisedlých organismů, u celkových planktonických organismů nebyla změna pozorována.

Nebyl zaznamenán žádný významný dopad na sledované parametry kvality chladicí vody.

Nebyl zaznamenán žádný významný dopad na limity odpadních vod.

Nebyl zaznamenán žádný významný dopad na korozní rychlosti.

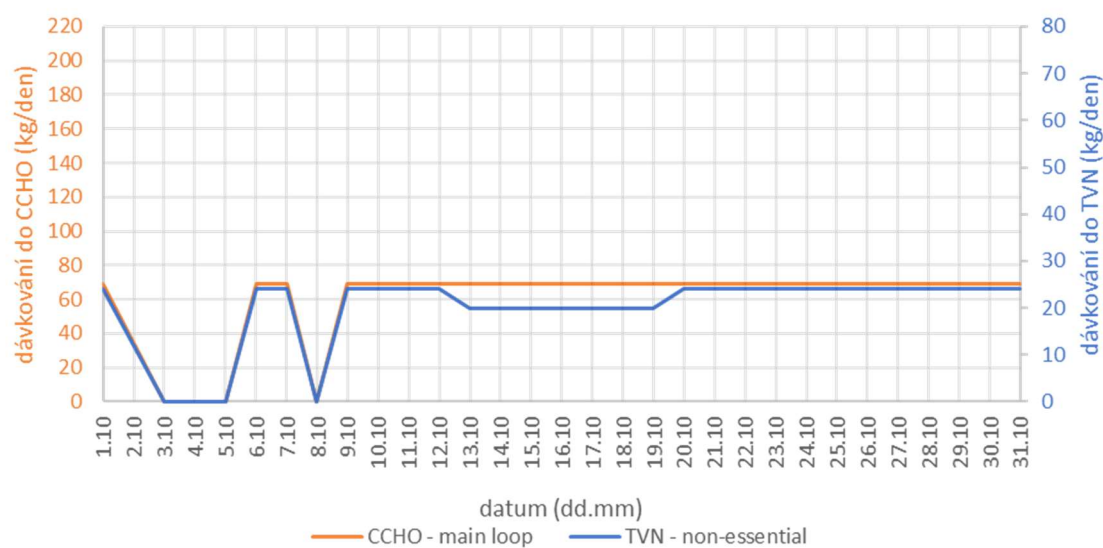
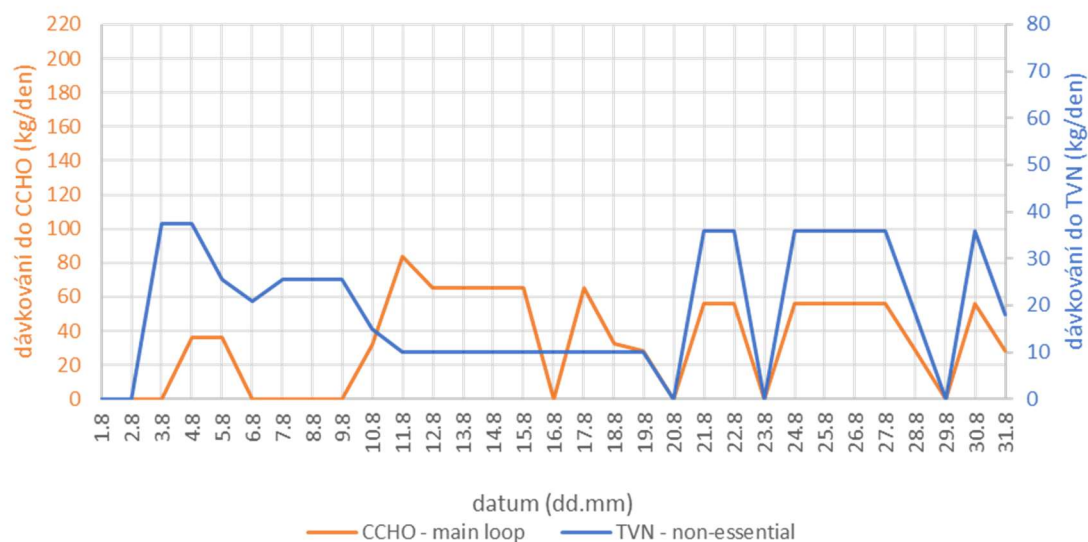
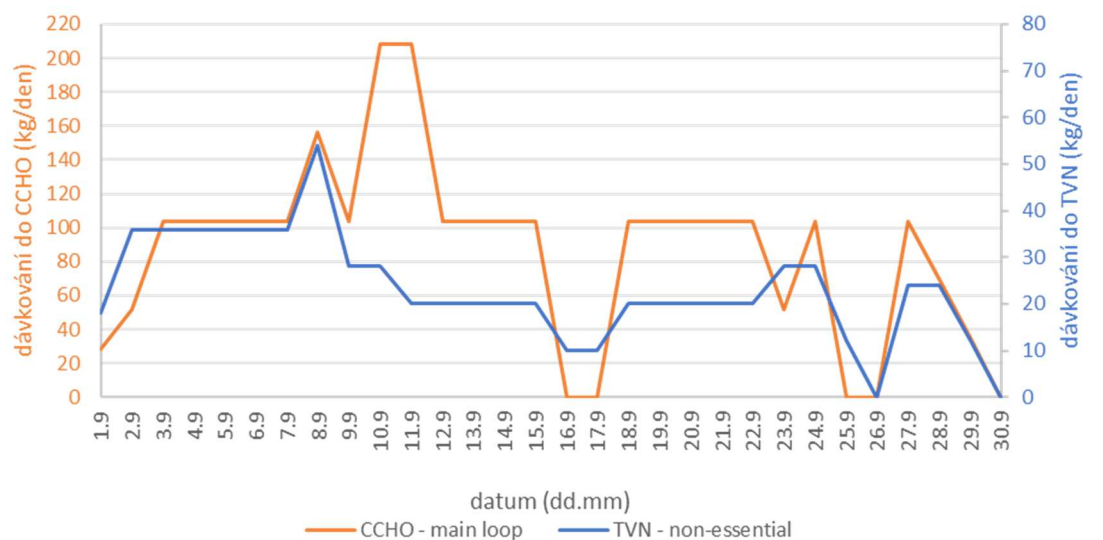
Pro hlubší biocidní účinek je zapotřebí vyšší koncentrace chlordioxidu, které by bylo možné dosáhnout jednotkami s výkonem 90 kg/h, pokles přisedlých mikroorganismů je dobrým znamením, musí se však potvrdit v delším časovém období.

7 Seznam použité literatury

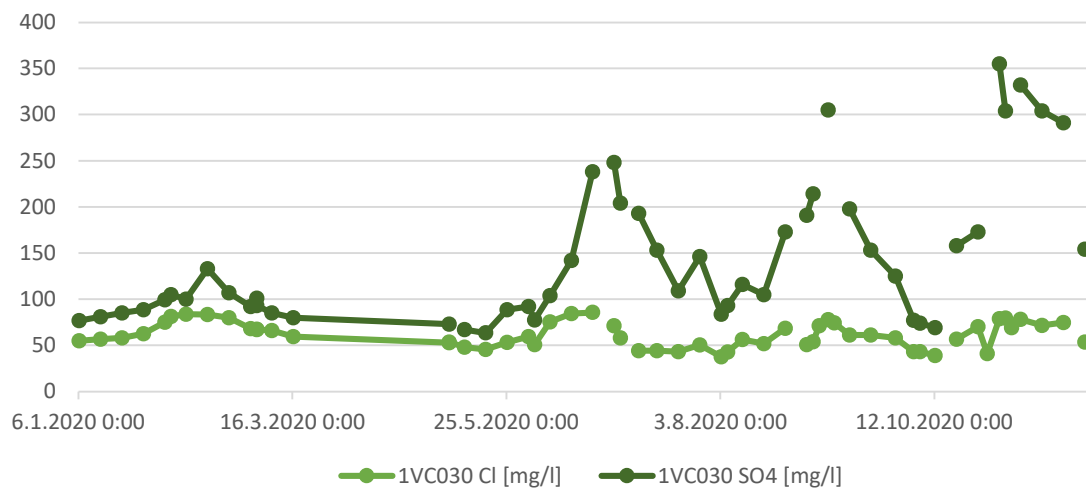
- [1] Výroba elektrické energie
https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vyroba_5.html staženo dne 28.11.2022
- [2] Informační portál energetické gramotnosti
<https://www.informacni-portal.cz/clanek/jaderne-elektrarny> staženo dne 28.11.2022
- [3] Králová, M., Model jaderné elektrárny,
<http://edu.techmania.cz/cs/veda-v-pozadi/672> staženo dne 28.11.2022
- [4] Hübner, P., Úprava vody v energetice, 2. přepracované a rozšířené vydání, Praha (2015)., ISBN 978-80-7080-873-3
- [5] Kolektiv autorů, Chemie JE VVER 1000, Základy chemie, 1. modul (2020), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.
- [6] Urbanová, H., Kopa, R., Celoblokový provozní předpis 1TC013/3, Vodochemický režim cirkulační chladicí vody, Revize 8 (2019), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.
- [7] Hlaváčová, J., Chemie JE VVER 1000, Specializace chemie, 2. modul (2020), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.
- [8] NALCO Water An Ecolab Company
<https://en-ie.ecolab.com/nalco-water/offerings/cooling-water-bio-control/purate-chlorine-dioxide-systems> staženo dne 28.11.2022
- [9] ESTAV.cz – Internetový magazín o stavebnictví a architektuře
<https://www.estav.cz/cz/7903.chlordioxid-jak-funguje-jak-se-vyrabi-a-jak-pusobi-proti-bakteriim-vcetne-legionelly> staženo dne 28.11.2022
- [10] International Dioxide An Erco Worlwide Company
https://idiclo2.com/wp-content/uploads/2018/04/4499-ClO2-Recent-Corrosion-Studies-3pgr_LR.PDF staženo dne 28.11.2022
- [11] Barre, L., Serrano, A., Maixner, J., Bubeníček, P., Závěrečná zpráva provozní zkouška PURATE 2020, NALCO Water An Ecoalb Company, (2020), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.
- [12] Palintest Water Analysis Technologies
<https://www.palintest.com/product-categories/kemio/> staženo dne 28.11.2022
- [13] NALCO Water An Ecolab Company
<https://www.ecolab.com/offerings/cooling-water-bio-control> staženo dne 28.11.2022
- [14] WTW CZ – Měřicí a analytická technika
<http://www.wtwcz.com/kapesni-pristroje-digitalni-67/> staženo dne 28.11.2022

- [15] HACH Company
<https://cz.hach.com/kolorimetry/family?productCategoryId=25113540666>
staženo dne 28.11.2022
- [16] NORMY.biz
<https://shop.normy.biz/detail/505608> staženo dne 28.11.2022
- [17] Lolibond Company
<https://www.lovibond.com/en/PW/Water-Testing/Products/Microbiology/Dipslides/D001-TTCTTC-Dipslides-pack-of-10>
staženo dne 28.11.2022
- [18] Dip-slides.com
<https://dip-slides.com/kits/168-srb-test-kit-includes-incubator.html>
staženo dne 28.11.2022
- [19] Říhová Ambrožová, J. Závěrečná zpráva k projektu zaměřeném na hodnocení biologického stavu chladicích vod a stěrů osazených kupónů v areálu ETE, Praha, VŠCHT (2020), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.
- [20] Bystrianský, J., Návoj, A.. Ověření vlivu chemického režimu na vznik korozního napadení v podmínkách vybraných okruhů JE Temelín. Dílčí zpráva č. 1 Poškození korozivzdorné oceli organismy způsobující MIC, Praha, VŠCHT (2020), Interní zdroj ČEZ ve vyhrazeném režimu.

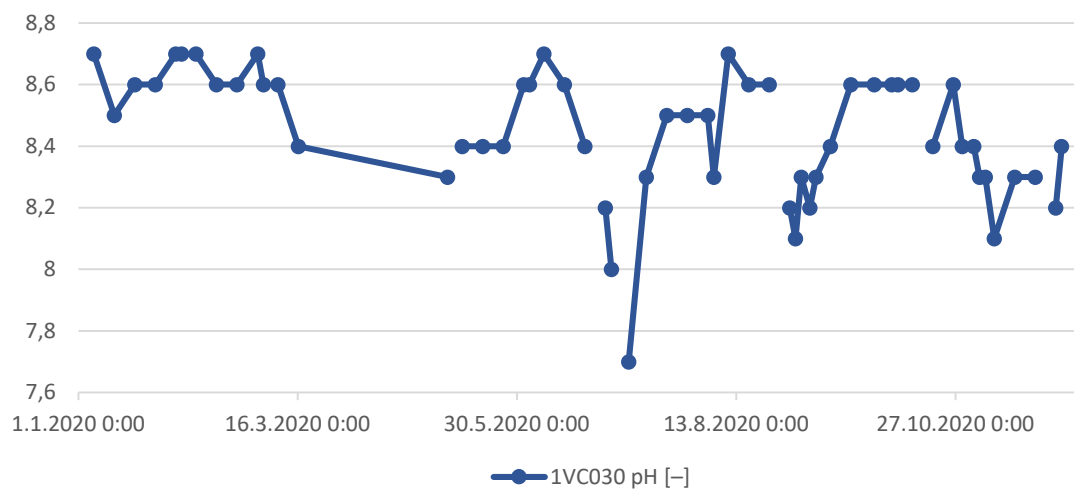
Příloha 1: Průběhy dávkování chlordioxidu v srpnu, září a říjnu 2020 do CCHO a TVN



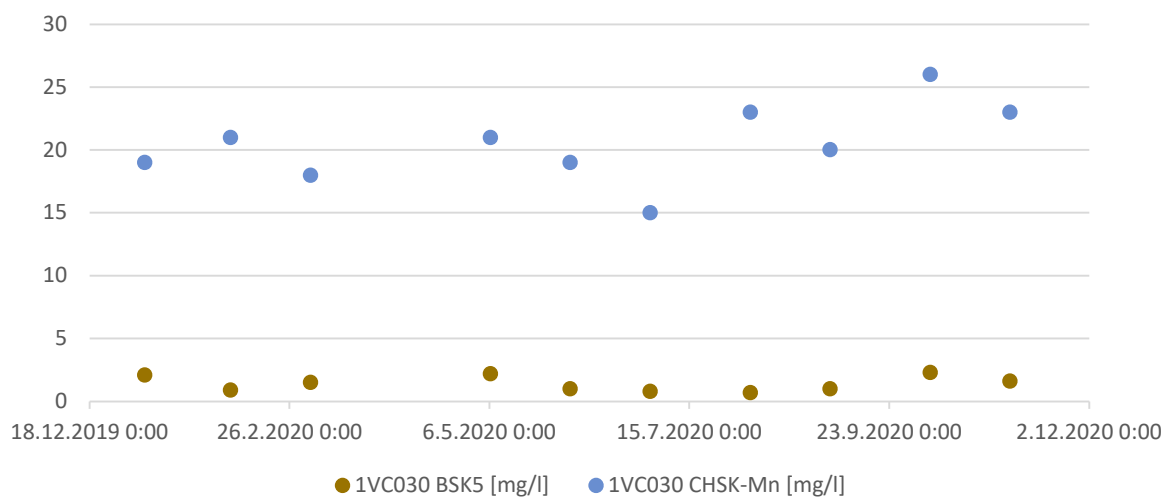
Příloha 2: Výsledky a průběhy sledovaných parametrů v CCHO1



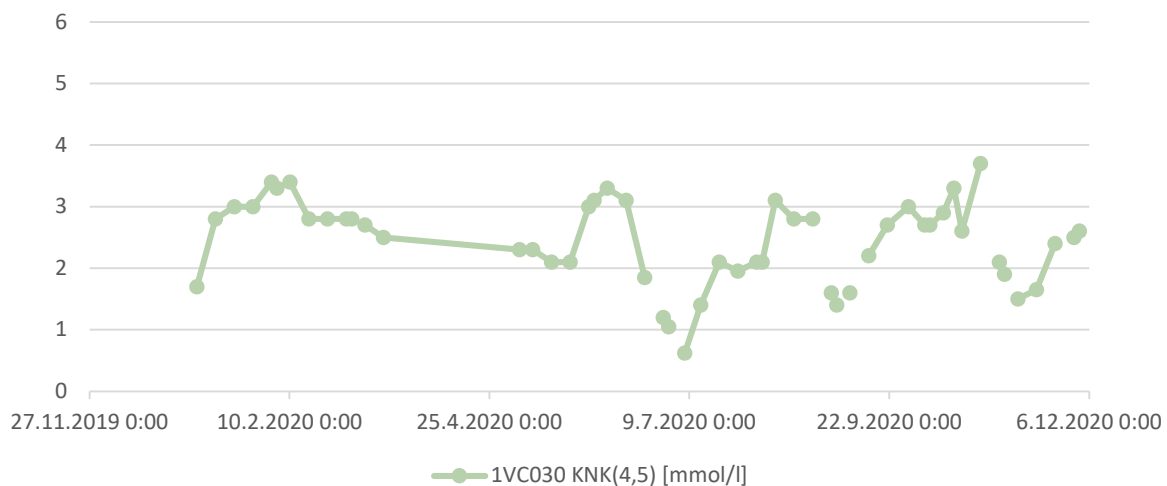
Průběh aniontů Cl^- a SO_4^{2-} v CCHO1 od 1-12/2020



Průběh pH v CCHO1 od 1-12/2020

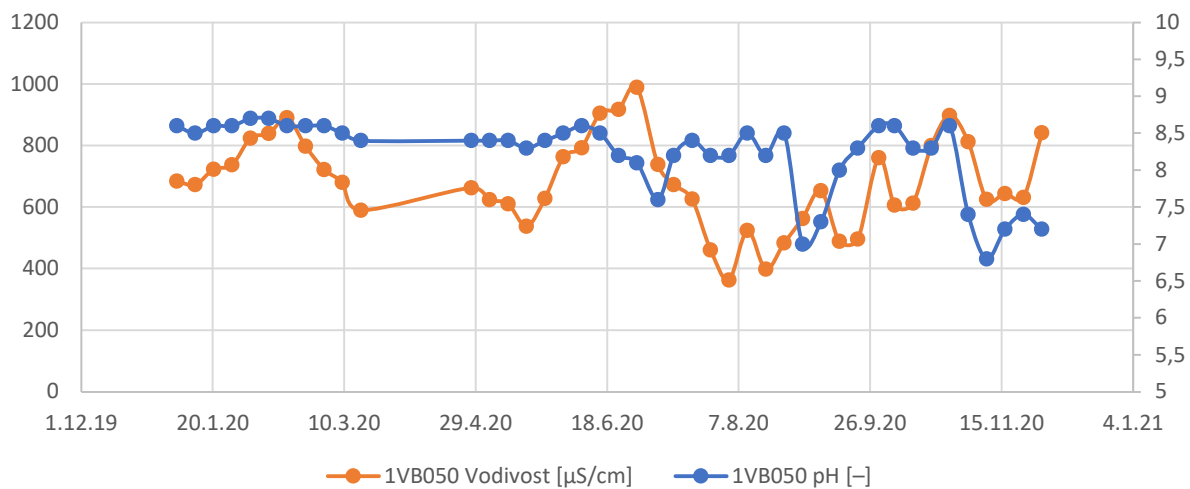


Průběh BSK5 a CHSK-Mn v CCHO1 od 1-12/2020

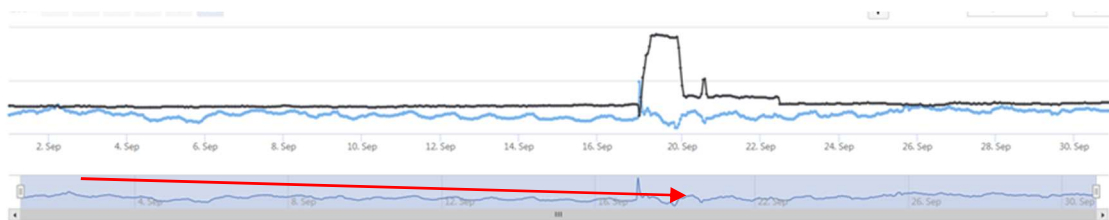


Průběh KNK_{4,5} v CCHO1 od 1-12/2020

Příloha 3: Průběh vodivosti a pH v okruhu TVN1 v období 1-12/2020



Příloha 4: Průběhy výkonu kondenzátoru během období dávkování



TTD vs TR kondenzátoru 09/2020



Ztráta MW/h na kondenzátoru 09/2020