

Vertailu kaupallisten laskentaohjelmien soveltuvuudesta metalli- oksidien termodynaamiseen stabiilisuustarkasteluun

Pertti Koukkari, Markus Olin

VTT Kemiantekniikka

Timo Laitinen

VTT Valmistustekniikka

Hannu Sippola

GEM Systems Oy

Tutkimuksen yhteyshenkilö Säteilyturvakeskuksessa **Seija Suksi**

STUK:n raporttisarjoissa esitetyt johtopäätökset ovat tekijöiden johtopäätöksiä, eivätkä ne välttämättä edusta Säteilyturvakeskuksen virallista kantaa.

ISBN 951-712-300-0

ISSN 0785-9325

Oy Edita Ab, Helsinki 1999

*KOUKKARI Pertti, LAITINEN Timo, OLIN Markus (VTT), SIPPOLA Hannu (GEM Systems Oy).
Vertailu kaupallisten laskentaohjelmien soveltuvuudesta metallioksidien termodynaamiseen
stabiilisuustarkasteluun. STUK-YTO-TR 153. Helsinki 1999. 25 s. + liitteet 6 s.*

ISBN 951-712-300-0

ISSN 0785-9325

Avainsanat: VVER-laitos, BWR-laitos, jäähdytysvesipiiri, kemiallis-termodynaaminen mallinnus, Gibbsin energian minimointi, liukoisuustasapaino, metallioksidit

TIIVISTELMÄ

Aktiivisuuden kerääntyminen ydinvoimalaitosten jäähdytyspiirien pinnoille samoin kuin voimaloiden rakennemateriaalien eri korroosioilmiöt ovat kytkennässä pintojen oksidifilmien ominaisuuksiin. Yksi tapa lisätä ymmärrystä oksidifilmien muodostumisesta ja ominaisuuksista on niiden termodynaamisen stabiilisuuden tarkastelu. Tämän työn tarkoituksena oli verrata ja demonstroida eri kaupallisten termodynaamisten laskentaohjelmien soveltuvuutta rautaa, kromia ja/tai nikkeliä sisältävien oksidien saostumisen mallintamiseen erityyppisissä ydinvoimalaitosolosuhteissa.

Vertailussa mukana olleet kaupalliset tuotteet voidaan jakaa EQ3/6-ohjelmaan ja tuoteryhmään, johon kuuluvat ChemSage, HSC (sisältäen SOLGASMIXin ja GIBBSin), H+PLUS ja ChemSheet. Tuoteryhmään kuuluvia ohjelmia ja tietokantaa yhdistää se, että tiedon siirto eri tuotteiden välillä on helppoa. Työssä ei pyritty arvioimaan eri ohjelmilla saavutettavissa olevaa absoluuttista laskentatarkkuutta, vaan tarkoitus oli selvittää, mitkä ohjelmat soveltuvat oksidifilmien stabiilisuuden tarkasteluun.

Ohjelmien vertailua varten asetettiin tehtäväksi arvioida raudan, nikkelin ja kromin sekä niiden sekaoksidien stabiilisuutta ruostumattoman teräksen pinnalle ydinvoimalaitosoloissa syntyvässä oksidifilmissä sekä VVER- että BWR-tyyppisen laitoksen olosuhteissa. Muuttujina olivat veden lämpötila, liuenneiden metallien konsentraatiot ja liuenneen vedyn pitoisuus (VVER-laitos) sekä liuenneen hapen pitoisuus (BWR-laitos).

Vertailu osoitti, että tasapainovakioiden laskentaan perustuvalla EQ3/6-ohjelmistolla on mahdollista tehdä hyvin useimmat termodynaamiset laskentatehtävät. EQ3/6 vaikuttaa ammattilaisen työkalulta, jonka käyttöön ei ole saatavissa kaupallista koulutusta tai tukea. Gibbsin energian minimointiin perustuva ChemSage on monipuolinen ja varma laskentaohjelma, joka soveltuu hyvin käytettäväksi yhdessä HSC:n ja H+PLUS:n kanssa. ChemSage on lähinnä ammattilaisen työkalu, kun taas HSC:n käyttö onnistuu myös satunnaiskäyttäjältä. Kummankin käyttöön on saatavissa koulutusta ja tukea. ChemSheet taas on tarkoitettu hyödyntämään ChemSagen ominaisuuksia käyttäjäystävällisessä taulukkolaskentaympäristössä.

Kaikki testatut ohjelmat laskevat termodynaamisia tasapainoja. Siten ne soveltuvat sellaisten olosuhteiden kartoitukseen, joissa tietyn faasin muodostuminen oksidifilmiin tulee mahdolliseksi. Filmien yksityiskohtaisen koostumuksen sekä muodostumis- ja kasvuprosessien mallinnus sen sijaan vaatii kokeellisiin tuloksiin perustuvaa filmin kasvukinetiikan ja sitä rajoittavien tekijöiden tutkimusta. Tietokantojen valinta osoittautui hyvin kriittiseksi tekijäksi mallinnuksessa sekä ionien että saostuneiden osalajien kannalta.

KOUKKARI Pertti, LAITINEN Timo, OLIN Markus (Technical Research Centre of Finland), SIPPOLA Hannu (GEM Systems Oy). Comparison of the applicability of commercial computer programs to study the thermodynamic stability of metal oxides. STUK-YTO-TR 153. Helsinki 1999. 25 pp. + Appendices 6 pp.

ISBN 951-712-300-0

ISSN 0785-9325

Keywords: VVER plant, BWR plant, primary circuit, thermodynamic modelling, Gibbs energy minimisation, solubility equilibrium, metal oxides

ABSTRACT

The oxide films formed on primary circuit surfaces incorporate radioactive species from the coolant and influence different corrosion phenomena in nuclear power plants. One approach to improve the understanding on the formation and properties of these oxide films is to evaluate their thermodynamic stability. The aim of this work was to compare and demonstrate the applicability of different commercial thermodynamic computer programs to model the deposition of oxides containing iron, chromium and/or nickel in various nuclear power plant environments.

The programs considered in this evaluation comprised the EQ3/6 program and a product group including such products as ChemSage, HSC (including SOLGASMIX and GIBBS), H+PLUS and ChemSheet. In the group the transfer of data between different products is relatively easy. The goal was to find out which programs can be applied to evaluate the stability of oxide films, but not to assess the absolute accuracy of the calculations. The evaluation was done by means of applying the programs to calculate the stability of pure and mixed oxides of iron, nickel and chromium on stainless steel both in VVER and BWR conditions at different temperatures and coolant compositions.

The comparison showed that EQ3/6 is suitable for most thermodynamic calculations. EQ3/6 can be characterised as a professional tool, for which no commercial training is available. ChemSage is a versatile and reliable program, which can be well used together with HSC and H+PLUS. ChemSage is mainly a professional tool, while HSC is easier to operate by an occasional user. Commercial training and support is available for both ChemSage and HSC. ChemSheet has been designed to utilise the properties of ChemSage in a user-friendly spreadsheet environment.

All the products tested calculate thermodynamic equilibrium. Thus they are suitable to characterise such conditions in which the formation of a certain phase is or becomes possible. On the other hand, the modelling of the detailed structure of oxide films and their formation and growth processes requires experimental studies on the film growth kinetics and of the rate-limiting steps. The choice of input data proved to be a critical factor in the thermodynamic modelling with regard to both ionic and deposited species.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
1 TAUSTA	7
2 TAVOITE	8
3 KÄYTETYT OHJELMAT JA LÄHTÖTIEDOT	9
4 VERTAILUA VARTEN MÄÄRITELLYT LASKENTATEHTÄVÄT	10
5 ERI OHJELMILLA TEHDYT LASKUT JA NIIDEN TULOKSET	12
5.1 EQ	12
5.2 ChemSage ja HSC	13
6 TULOSTEN TARKASTELU JA VERTAILU	15
7 VERTAILU KIRJALLISUUDESSA ESITETTYIHIN TULOSSIIN	20
8 OHJELMIEN ARVIOINTI JA VERTAILU	21
9 JOHTOPÄÄTÖKSET	23
VIITTEET	24
LIITE 1. EQ3/6-ohjelmalla lasketut tiedot saostuvista yhdisteistä ja vesifaasiin liunneena jäävistä rauta-, kromi- ja nikkeli-ioneista eri laskentatapauksissa	26
LIITE 2. ChemSage-ohjelmalla lasketut VVER-ympäristössä saostuvien yhdisteiden määrät lämpötilan funktiona	28
LIITE 3. ChemSage-ohjelmalla lasketut BWR-ympäristössä saostuvien yhdisteiden määrät lämpötilan funktiona	30

1 TAUSTA

Aktiivisuuden kerääntyminen ydinvoimalaitosten jäähdytyspiirien pinnoille samoin kuin voimaloiden rakennemateriaalien eri korroosioilmiöt ovat kytkennässä pintojen oksidifilmien ominaisuuksiin. Korkeissa lämpötiloissa vesiliuoksissa syntyvät oksidifilmit ovat useimmiten rakenteeltaan monikerroksisia: sisinnä on tiivis kerros, jonka lähinnä metallia oleva osa voi olla korroosiolta suojaava ns. barrier-kerros. Tiiviin kerroksen ulompi osa taas voi poiketa koostumukseltaan jonkin verran sisäosasta ja olla hieman halkeillut. Uloimpana taas on huokoinen oksidikerros, jonka ajatellaan syntyvän liuoksen kautta tapahtuvan saostu-

misen seurauksena.

Aktiivisuuden kerääntymiseen ja jännitykkorroosioon vaikuttavien ilmiöiden ymmärtäminen vaatii tietoa oksidifilmien ominaisuuksista ja käyttäytymisestä. Yksi tapa lisätä ymmärrystä oksidifilmeistä on niiden termodynaamisen stabiilisuuden tarkastelu. Tätä varten on tarjolla erilaisia kaupallisia laskentaohjelmia ja tietokantoja. Näiden soveltuvuudesta ydinvoimaloiden jäähdytysvesiolosuhteissa tehtävään termodynaamiseen laskentaan ei Suomessa ole toistaiseksi kovin laajaa kokemusta.

2 TAVOITE

Tämän työn tarkoituksena oli verrata ja demonstroida eri termodynaamisten laskentaohjelmien soveltuvuutta raudan, kromin ja nikkelin oksidien saostumisen mallintamiseen erityyppisissä ydin-

voimalaitosolosuhteissa. Tarkan termodynaamisen mallin rakentaminen oli rajattu tämän työn ulkopuolelle.

3 KÄYTETYT OHJELMAT JA LÄHTÖTIEDOT

Vertailussa mukana olleet kaupalliset tuotteet olivat EQ3/6 [1–7], ChemSage [8–14], HSC, H+PLUS ja ChemSheet. Näistä kolme ensimmäistä on ohjelmistoja, H+PLUS on tietokanta ja ChemSheet kehittämissivaiheessa oleva ohjelmisto. Ohjelmistot sisältävät ChemSheetiä lukuunottamatta myös omia tietokantoja. Taulukkoon I on koottu tuotteiden

keskeiset tiedot. Vertailuun otettiin alkuvaiheessa mukaan myös Electric Power Research Instituten (EPRI:n) Multeq-laskentaohjelma, mutta koska osoittautui, että käytettävissä olleesta versiosta puuttuivat usean oleellisen oksidin tiedot, Multeq jätettiin vertailun ulkopuolelle.

Taulukko I. Vertailussa mukana olleiden tuotteiden keskeiset ominaisuudet vesiliuoslaskennassa.

TUOTE:	EQ3/6	ChemSage	HSC	H+PLUS	ChemSheet
tuotteen kuvaus	ohjelmisto (DOS, UNIX)	ohjelmisto (DOS; valikko-ohjattu)	ohjelmisto (Windows)	tietokanta	ohjelmisto (Windows, Excel)
pääasiallinen/alkuperäinen sovellusalue	geokemia	epäorgaaniset systeemit	epäorgaaniset ja orgaaniset systeemit	vesiliuokset	epäorgaaniset systeemit
laskentarutiini	tasapainovakiot (ohjelman oma)	Gibbsin energian minimointi (ohjelman oma) ^a	Gibbsin energian minimointi (GIBBS ja SOLGASMIX)	–	Gibbsin energian minimointi + lämmönsiirto + kinetiikka
aktiivisuuserroinmallit, joita ohjelma tukee	Davies Pitzer B-dot	Davies Pitzer			ks. ChemSage
ohjelman lämpötila-alue	0...300 °C	0... 374 °C (kriittinen lämpötila)	ei spesifioitu		ks. ChemSage
tietokannan lämpötila-alue - vesiliuosasajit - kiinteät aineet	0...300 °C 0...300 °C	0...6000 °C	25 °C ^b 0...6000 °C	10...175 °C ^c	- oma tietokanta kehitteillä - lukee ChemSage-tiedostoja
yhteensopivuus	tietokanta tekstitiedostona: - tietoa ulos ja sisään manuaalisesti	- tietokannasta tietoa ulos tekstitiedostona - tietoa sisään HSC:stä ja H+PLUS:sta	- tietokannasta tietoa ulos tekstitiedostona ja ChemSage-tiedostona - tietoa sisään H+PLUS:sta	- ChemSage- ja HSC-yhteensopiva (integroitavissa ko. ohjelmiin)	- syöttö ja tulostus Excel-taulukko-laskennasta - tietoa sisään HSC:stä ChemSagesta ja H+PLUS:sta ChemSage-tiedostoina
hinta	ei täysin kaupallinen tuote, hinta neuvoteltavissa (edullinen non-profit-tapauksessa)	12 800 mk + ALV	3275 mk + ALV	12 000 mk + ALV	kaupallistetaan vuoden 1998 aikana

a Kehitetty SOLGASMIX-ohjelmasta, jonka kehitys ko.nimellä lopetettiin vuonna 1984.

b Criss-Cobble ekstrapolointi korkeampiin lämpötiloihin.

c Hyvä ekstrapolointi korkeampiin lämpötiloihin (HKF).

4 VERTAILUA VARTEN MÄÄRITELLYT LASKENTATEHTÄVÄT

Ohjelmien vertailua varten asetettiin tehtäväksi arvioida eri oksidien stabiilisuutta ruostumattoman teräksen pinnalle ydinvoimalaitosoloissa syntyvässä oksidifilmissä sekä VVER- että BWR-tyyppisen laitoksen olosuhteissa seuraavissa tapauksissa:

VVER:

- veden koostumus: 3 g/kg H_3BO_3 , 9,5 mg/kg K (lisätty KOH:na), 14 mg/kg NH_3
- veteen liunneen vedyn pitoisuus 0, 35, 50 cc(NTP)/kg
- vedessä liunneena olevat metallit:
Fe: 300, 1500 ja 3000 ng/l
Ni: 20 ja 100 ng/l
Cr: 10 ng/l
- lämpötilat 200, 250 ja 300 °C

Eri laskentatapaukset nimettiin taulukon II mukaisesti.

BWR:

- veden koostumus: puhdas vesi
- veteen liunneen hapen pitoisuus 0, 150, 300 ppb
- vedessä liunneena olevat metallit:
Fe: 300, 1500 ja 3000 ng/l
Ni: 200 ng/l
Cr: 1000 ng/l
- lämpötilat 200, 250 ja 300 °C

Taulukko II. Yhteenvedo VVER-olosuhteissa tehtyjen laskujen olosuhteista.

Tapausno	H ₂ (aq) cc(NTP)/kg	Fe ng/l	Ni ng/l	Cr ng/l
VVER50302	50	300	20	10
VVER50310	50	300	100	10
VVER51502	50	1500	20	10
VVER51510	50	1500	100	10
VVER53002	50	3000	20	10
VVER53010	50	3000	100	10
VVER30302	35	300	20	10
VVER30310	35	300	100	10
VVER31502	35	1500	20	10
VVER31510	35	1500	100	10
VVER33002	35	3000	20	10
VVER33010	35	3000	100	10
VVER00302	20e-12 (≅ 0)	300	20	10
VVER00310	20e-12 (≅ 0)	300	100	10
VVER01502	20e-12 (≅ 0)	1500	20	10
VVER01510	20e-12 (≅ 0)	1500	100	10
VVER03002	20e-12 (≅ 0)	3000	20	10
VVER03010	20e-12 (≅ 0)	3000	100	10

Eri BWR-laskentatapaukset nimettiin taulukon III mukaisesti.

Laskuissa käsiteltäviksi oksideiksi sovittiin Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, NiO , Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 ja NiCr_2O_4 , jos niiden tiedot löytyvät ohjelman käyttämästä tietokannasta. Tehtävää laskettaessa kiinnitettiin huomiota termodynaamisten lähtötietojen saatavuuteen ja relevanttien tietojen ekstrapoloinnin luotettavuuteen. Lisäksi pyrittiin tutkimaan mahdollisuutta arvioida ohuen oksidikerroksen termodynaamisia arvoja ja käyttää niitä bulkkifaasin arvojen sijasta sekä mahdollisuutta lähestyä tehtävää kuljetusilmiöiden kontrolloimana tapahtumana eikä termodynaamisena tasapainotilana.

Tehtävien ratkaisemisessa pyrittiin hyödyntämään parasta Suomesta löytyvää osaamista eri ohjelmien käytössä. Koska tarkoituksena oli verrata eri ohjelmien soveltuvuutta metallioksidien stabiilisuuksien termodynaamiseen tarkasteluun, jätettiin saatujen tulosten vertailu kokeellisiin liukoisuus- ja prosessitietoihin tekemättä. Saadut tulokset on laskettu suoraan tietokannasta saa-

Taulukko III. Yhteenveto BWR-olosuhteissa tehtyjen laskujen olosuhteista.

Tapausno	$\text{O}_2(\text{aq})$ ppb	Fe ng/l	Ni ng/l	Cr ng/l
BWR303	300	300	200	1000
BWR315	300	1500	200	1000
BWR330	300	3000	200	1000
BWR103	150	300	200	1000
BWR115	150	1500	200	1000
BWR130	150	3000	200	1000
BWR003	1 (\cong 0)	300	200	1000
BWR015	1 (\cong 0)	1500	200	1000
BWR030	1 (\cong 0)	3000	200	1000

duilla termodynaamisilla arvoilla ilman normaaliin termodynaamiseen mallinnukseen kuuluvaa termodynaamisen mallin tarkennusta. Näin ollen saadut laskentatulokset ovat mallinnettavan systeemin kannalta ainoastaan suuntaa antavia.

5 ERI OHJELMILLA TEHDYT LASKUT JA NIIDEN TULOKSET

5.1 EQ

Laskut tehtiin siten, että EQ3-ohjelmalle annettiin syöttötietona haluttu systeemi, jonka lämpötilaa muutettiin EQ6-ohjelmalla.

EQ:lla tehdyissä laskuissa saostuvina mineraaleina yllä mainitun ehdotuksen mukaan käsitellyt yhdisteet on esitetty taulukossa IVa. Vesiliuoksen osalajit ja kaasut on esitetty taulukossa IVb. Lähtötiedot otettiin EQ3/6:n sisältämästä tietokannasta. Aktiivisuuskertoimien arvioimiseen käytettiin Daviesin yhtälöä (ks. esim. viite 15).

Ohjelmalla tunnistettiin ensin 200 °C:n lämpötilassa ne faasit, joiden saostumisen suhteen vesiliuos on ylikylläinen eri olosuhteissa. Lisäksi tuloksena saatiin ne yhdisteet, jotka saostuvat liuoksesta ja laskettiin eri tapauksissa saostuvan raudan, kromin ja nikkelin määrät (tai liuokseen liuenneessa muodossa jäävän raudan, kromin ja nikkelin määrät). Laskujen tuloksena saadut tiedot saostuvista yhdisteistä ja vesifaasiin liuenneena jääneistä rauta-, kromi- ja nikkeli-ioneista on esitetty taulukossa liitteessä 1.

Taulukko IVb. EQ-ohjelmalla tehdyissä laskuissa käytetyt vesiliuoksen osalajit ja kaasut.

Vesiliuos		Kaasut
B(OH) ₃ (aq)	HN ₃ (aq)	B(g)
BH ₄ ⁻	HNO ₂ (aq)	H ₂ (g)
BO ₂ ⁻	HNO ₃ (aq)	H ₂ O(g)
Cr ²⁺	HO ₂ ⁻	K(g)
Cr ₂ O ₇ ²⁻	K ⁺	Nitrogen
Cr ³⁺	N ₃ ⁻	NH ₃ (g)
CrO ₄ ²⁻	NH ₃ (aq)	NO(g)
Fe ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₂ (g)
Fe ³⁺	Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	O ₂ (g)
H ⁺	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	
H ₂ (aq)	Ni(NO ₃) ₂ (aq)	
H ₂ CrO ₄ (aq)	Ni ²⁺	
HCrO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻	
	NO ₃ ⁻	
	O ₂ (aq)	
	OH ⁻	

Taulukko IVa. EQ-ohjelmalla tehdyissä laskuissa esiintyneet mahdollisesti saostuvat yhdisteet.

Yhdiste	Yhdisteen kaava	Lähtötietojen laatu ohjelman käyttämässä tietokannassa	Liitteessä 1 käytetty merkintä ko. yhdisteestä
Bunsenite	NiO	hyvä	1
Chromite	FeCr ₂ O ₄	hyvä	2
Hematite	Fe ₂ O ₃	hyvä	3
Magnetite	Fe ₃ O ₄	hyvä	4
Nickel	Ni	hyvä	5
Eskolaite	Cr ₂ O ₃	hyvä	
Goethite	FeOOH	huono, vakioentalpia	
Trevorite	NiFe ₂ O ₄	huono, vakioentalpia	
	NiCr ₂ O ₄	puuttuu kokonaan tietokannasta	

5.2 ChemSage ja HSC

Laskelmat suoritettiin pääsääntöisesti ChemSage ohjelmistolla, jonka syöttötiedosto tehtiin HSC-ohjelmistolla. Vertailun vuoksi laskettiin muutama tapaus (VVER31502 ja BWR115) myös HSC:n GIBBS- ja HSC:n mukana tulevalla SOLGASMIX-laskurutiinilla. ChemSagen ominaisuuksia taulukkolaskentaympäristössä hyödyntävällä ChemSheet-ohjelmistolla ei tässä vertailussa tehty erikseen laskelmia.

Mallinuksessa mukana olleet osalajit on esitetty taulukossa V.

Kaasumaisten ja kiinteiden yhdisteiden termodynaamiset tiedot saatiin HSC:n tietokannasta (T_{\max} 6000 °C) ja vesiliuososalajien H+PLUS-tietokannasta (T_{\max} ks. taulukko I) lukuunottamatta Cr^{2+} ja Cr^{3+} ioneja joiden tiedot (25 °C) arvioitiin kirjallisuudesta löytyneiden tietojen perusteella [16,17].

Kaasufaasi oletettiin ideaaliseksi ja vesiliuoson epäideaalisuus kuvattiin Pitzerin yhtälön Debye-Hückel termillä (ChemSage) [15].

Laskelmat tehtiin tapauksille VVER01502, VVER31502, VVER51502, BWR015, BWR115 ja BWR315. Molemmista tapauksista laskettiin sekä saostuvat faasit (termodynaaminen kontrolli) että eri yhdisteiden saostumisaffiniteetit lämpötila-alueella 200...300 °C. Saostumisaffiniteetti kuvaa saostumisreaktion ajavaa voimaa annetulla liuoskoostumuksella eli antaa tulokseksi faasit, joiden suhteen liuos on ylikylläinen. Sen ollessa negatiivinen liuos on alikylläinen ko. yhdisteen suhteen. Lisäksi tutkittiin raudan pitoisuuden vaikutusta yhdisteiden saostumiaffiniteetteihin tapauksissa VVER30302, VVER31502 ja VVER33002.

Taulukko V. ChemSage- ja HSC-ohjelmistoilla tehdyissä laskuissa käytetyt osalajit.

Kaasu	Vesiliuos	Kiinteät yhdisteet
Ar(g)	H ₂ O	Fe ₂ O ₃
NH ₃ (g)	H(+aq)	Cr ₂ FeO ₄
H ₂ (g)	B(OH) ₃ (aq)	Fe ₂ NiO ₄
N ₂ H ₄ (g)	BO ₂ (-aq)	Fe ₃ O ₄
O ₂ (g)	HCrO ₄ (-aq)	NiO
K(g)	CrO ₄ (-2aq)	Cr ₂ O ₃
Ni(g)	Cr ₂ O ₇ (-2aq)	B(OH) ₃
Fe(g)	Cr(+3aq)	FeO
Cr(g)	Cr(+2aq)	Fe _{0.947} O
H ₂ O(g)	Fe(+3aq)	Fe(OH) ₂
	Fe(+2aq)	Cr ₂ NiO ₄
	H ₂ (aq)	Fe(OH) ₃
	NH ₃ (aq)	Ni
	NH ₄ (+aq)	B ₂ O ₃
	OH(-aq)	Fe
	K(+aq)	KOH
	Ni(+2aq)	K ₂ B ₄ O ₇
	O ₂ (aq)	K ₂ B ₆ O ₁₀
		Cr

Yhteenveto tehdyistä laskelmista on esitetty taulukossa VI.

Kaikki tulokset on esitetty tietolevykkeellä, jonka saa käyttöönsä erikseen pyydettyäessä. Taulukossa VII on yhteenveto levykkeeltä löytyvistä tiedoista ja niiden sisällöstä. Esimerkkinä tuloksista liitteessä 2 on esitetty VVER-ympäristössä saostuvien eri yhdisteiden määrät lämpötilan funktiona. Vastaavat tulokset BWR-ympäristössä on esitetty liitteessä 3.

Taulukko VI. Yhteenveto ChemSage- ja HSC-ohjelmistoilla tehdyistä laskuista.

Tapausnro	Fe ng/l	Ni ng/l	Cr ng/l	lämpötila °C	H ₂ (aq) cc(NTP)	O ₂ (aq) ppb	Saostuminen	Affiniteetti
VVER01502	1500	20	10	200–300	0	0	laskettu	laskettu
VVER31502	1500	20	10	200–300	35	0	laskettu	laskettu
VVER51502	1500	20	10	200–300	50	0	laskettu	laskettu
VVER30302	300	20	10	250	35	0	ei	laskettu
VVER31502	1500	20	10	250	35	0	ei	laskettu
VVER33002	3000	20	10	250	35	0	ei	laskettu
BWR015	1500	200	1000	200–300	0	0	laskettu	laskettu
BWR115	1500	200	1000	200–300	0	150	laskettu	laskettu
BWR315	1500	200	1000	200–300	0	300	laskettu	laskettu

Taulukko VII. Yhteenveto ChemSage- ja HSC-ohjelmilla lasketuista, erikseen pyydettyinä saatavissa olevalla tietolevykkeellä esitetyistä tuloksista.

Hakemisto	EXCEL-tiedoston nimi	Sisältö
Case A	CASEA1A	Saostuvat faasit tapauksissa VVER01502, VVER31502, VER51502
	CASEA1B	Saostunut Fe, Cr ja Ni tapauksissa VVER01502, VVER31502, VER51502
	CASEA2A	Saostumisaffiniteetit tapauksessa VVER01502
	CASEA2B	Saostumisaffiniteetit tapauksessa VVER31502
	CASEA2C	Saostumisaffiniteetit tapauksessa VER51502
	CASEA3	Saostumisaffiniteetit tapauksissa VVER30302, VVER31502, VVER33002
	EHPHA	E ja pH tapauksessa VVER31502
Case B	CASEB1A	Saostuvat faasit tapauksissa BWR015, BWR115, BWR315
	CASEB1B	Saostunut Fe,Cr ja Ni tapauksissa BWR015, BWR115, BWR315
	CASEB2A	Saostumisaffiniteetit tapauksessa BWR015
	CASEB2B	Saostumisaffiniteetit tapauksessa BWR115
	CASEB2C	Saostumisaffiniteetit tapauksessa BWR315
VERTAILU	CASEA1B	GIBBS-, SOLGASMIX-, ChemSage- ja EQ3/6-tulosten vertailu tapaukselle VVER31502
	CASEB1B	GIBBS-, SOLGASMIX-, ChemSage- ja EQ3/6-tulosten vertailu tapaukselle BWR115

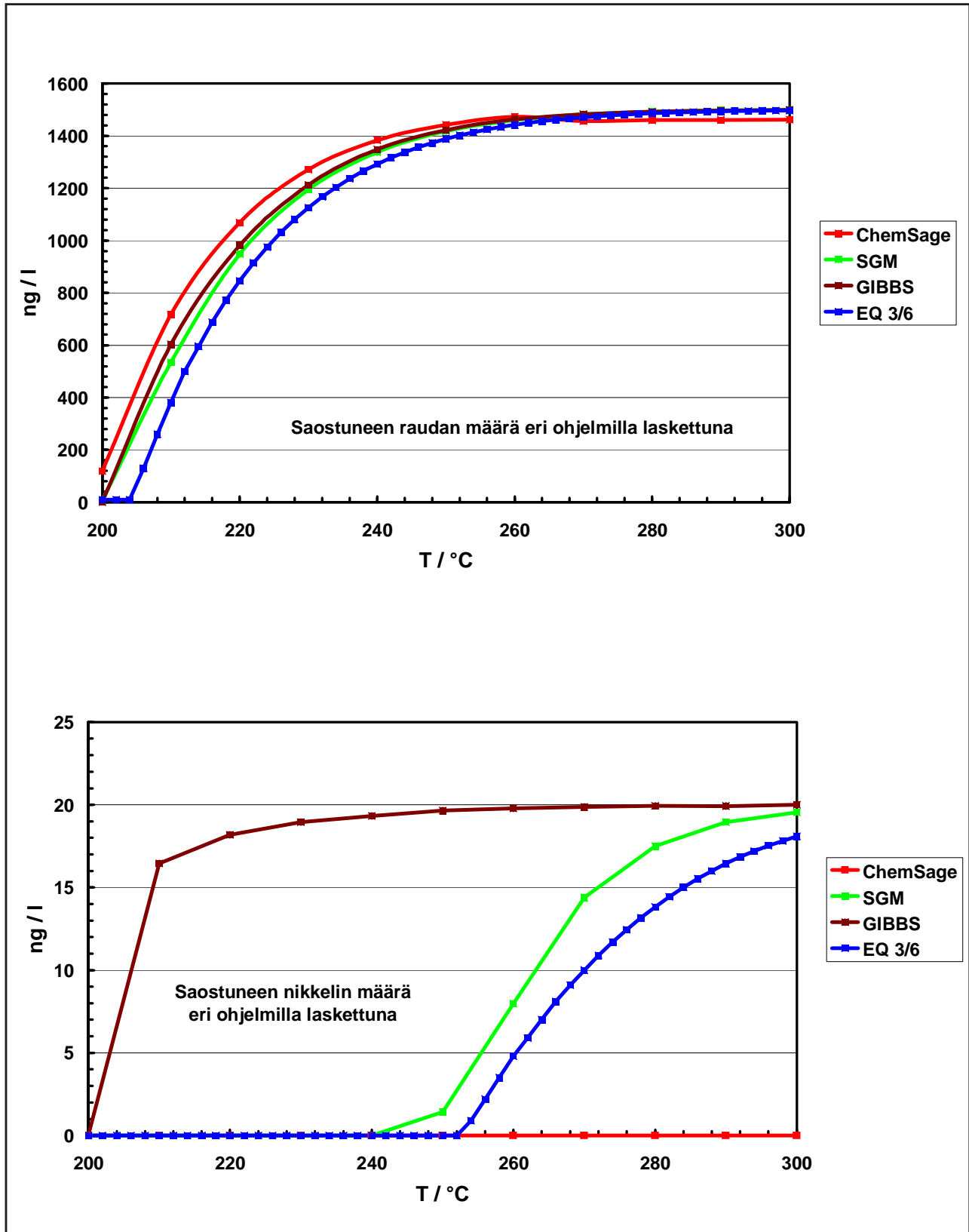
6 TULOSTEN TARKASTELU JA VERTAILU

Taulukko VIII. Yhdisteet, joiden suhteen vesiliuos eri olosuhteissa oli ylikylläinen eri ohjelmilla lasketuna. + ohjelma antaa tulokseksi ylikylläisyyden ko. yhdisteen suhteen; – ohjelma ei anna tulokseksi ylikylläisyyttä ko. yhdisteen suhteen; * ylikylläisyyttä ei laskettu / ei saatu lasketuksi ohjelmalla ko. yhdisteen suhteen.

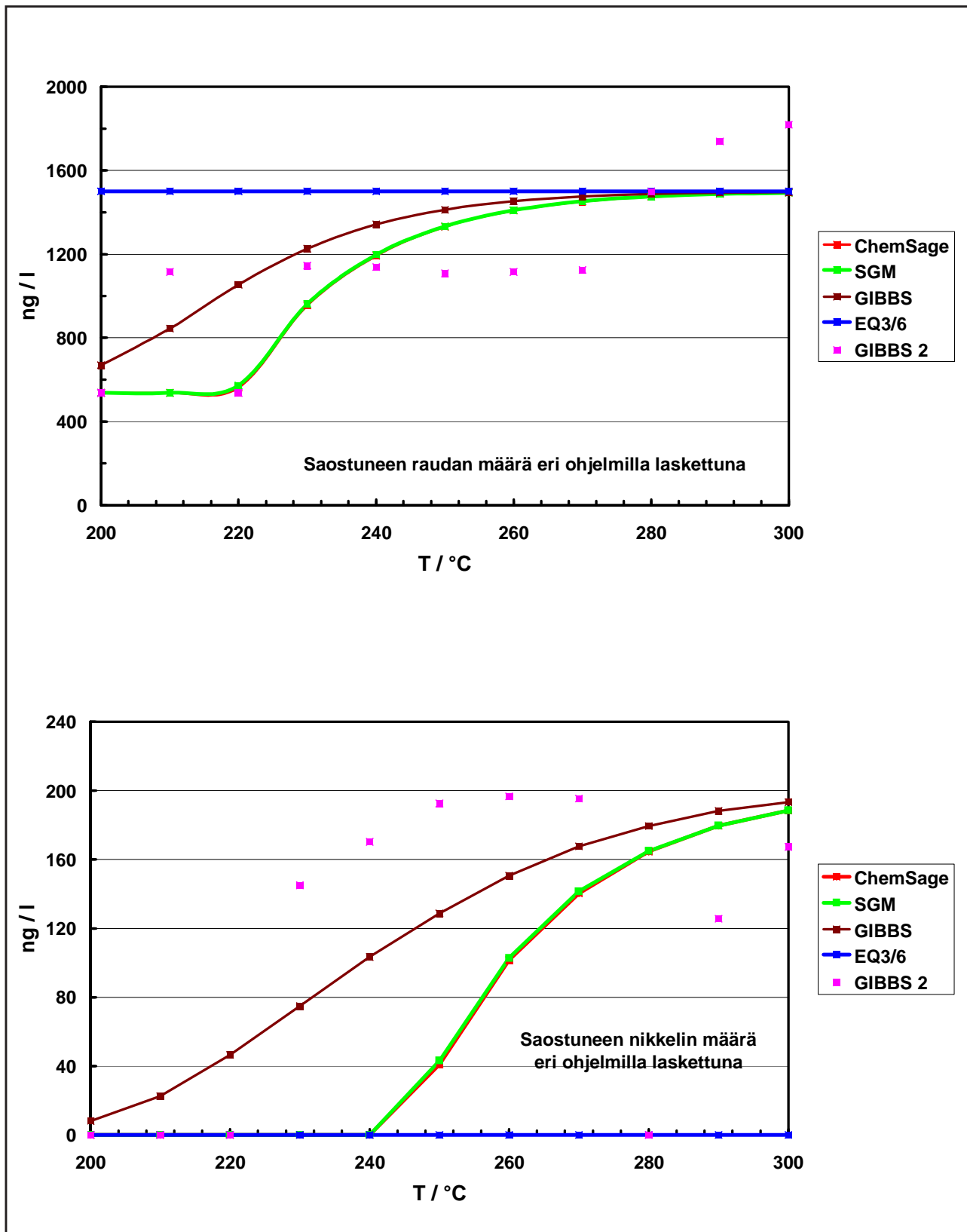
Tapausno	Lämpötila	NiO		FeCr ₂ O ₄		Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄		Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O		Ni		NiFe ₂ O ₄		Cr ₂ O ₃		NiCr ₂ O ₄		FeO		Fe _{0,947} O		Fe(OH) ₂		Fe(OH) ₃		
		CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	
VVER-01502	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	+	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
VVER-31502	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	+	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
VVER-51502	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	+	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BWR-015	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BWR-115	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BWR-315	200 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	250 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	300 °C	-	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Eri laskentaohjelmilla saatujen tulosten vertaamiseksi taulukon VIII on koottu ne yhdisteet, joiden suhteen vesiliuoksen todettiin olevan ylikylläinen eri laskentatapauksissa. Tämä ei tarkoita sitä, että kaikki nämä yhdisteet saostuisivat, vaan että kaikkien näiden yhdisteiden liukoisuustulot ylittivät annetuilla lähtötiedoilla ennen kuin mitään saostumista tapahtuu. EQ3/6:lla nämä laskut tehtiin vain 200 °C:n lämpötilassa.

Taulukon VIII perusteella havaitaan, että ChemSagella saatujen tulosten mukaan VVER-tapauksissa liuokset ovat ylikylläisiä kaikkien kolmen kromia sisältävän yhdisteen eli FeCr₂O₄:n, Cr₂O₃:n ja NiCr₂O₄:n suhteen kaikissa laskentatapauksissa. Liuos on ylikylläinen myös Fe₃O₄:n suhteen kaikissa tapauksissa, kun taas Fe₂O₃:n suhteen liuos on vedyn läsnäollessa ylikylläinen vain korkeammissa lämpötiloissa eli 250 ja 300 °C:ssa. Nikkeliä sisältävistä yhdisteistä liuos on siis aina ylikylläinen NiCr₂O₄:n suhteen. Vetypitoisuus ja lämpötila vaikuttavat muiden nikkeliä sisältävien yhdisteiden saostumisaffiniteettiin siten, että NiFe₂O₄:llä on pyrkimys saostua vedyn poisollessa kaikissa lämpötiloissa ja vedyn läsnäollessa korke-



Kuva 1. Eri ohjelmien antamat tulokset saostuvan raudan ja nikkelin kokonaismäärälle lämpötilan funktiona tapauksissa VVER31502.



Kuva 2. Eri ohjelmien antamat tulokset saostuvan raudan ja nikkelin kokonaismäärälle lämpötilan funktiona tapauksessa BWR115. ChemSagen ja SOLGASMIXin antamat tulokset osuvat päällekkäin. Yksittäiset pisteet (GIBBS 2) ovat GIBBS-ohjelmalla saatuja virheellisiä tuloksia. Ne on saatu tekemällä ohjelman sisällä valinta, jonka mukaan kukin saostuva faasi kuvataan puhtaana yhdisteenä. Tällä valinnalla GIBBS ohjelma laskee väärin, jos käytetyssä termodynaamisessa mallissa on mukana useita puhtaita yhdisteitä, jotka muodostuvat samoista alkuaineista (ks. myös kappale 8.)

Taulukko IX. Yhdisteet, joiden eri ohjelmat ennustavat saostuvan liuoksesta eri laskentatapauksissa. + ohjelman antaman tuloksen mukaan ko. yhdiste saostuu; – ko. yhdiste ei saostu.

Tapausno	Lämpötila	NiO		FeCr ₂ O ₄		Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄		Ni		NiFe ₂ O ₄	
		CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ	CS	EQ
VVER01502	200 °C	–	–	+	+	+	–	–	+	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	+	+	–	–	–	+	–	–	–
	300 °C	–	+	+	+	+	–	–	–	+	–	–	–
VVER31502	200 °C	–	–	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	+	–	–	+	+	–	–	–	–
	300 °C	–	–	+	+	–	–	+	+	–	+	–	–
VVER51502	200 °C	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	+	–	–	–	+	+	+	–	–
	300 °C	–	–	+	+	–	–	–	+	–	+	+	–
BWR015	200 °C	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–
	300 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–
BWR115	200 °C	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–
	300 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–
BWR315	200 °C	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–
	250 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–
	300 °C	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+	–

ammissa lämpötiloissa eli 250 ja 300 °C:ssa. Vedyn läsnäolo aiheuttaa myös sen, että metallisen nikkelin saostumisaffiniteetti on suuri korkeissa lämpötiloissa.

Myös BWR-tapauksissa liuokset ovat ChemSagen mukaan ylikylläisiä kromia sisältävien FeCr₂O₄:n, Cr₂O₃:n ja NiCr₂O₄:n suhteen kaikissa laskentatapauksissa. 250 ja 300 °C:ssa liuos on ylikylläinen myös Fe₂O₃:n, Fe₃O₄:n ja NiFe₂O₄:n suhteen.

EQ3/6:lla VVER-tapauksissa saatujen tulosten perusteella liuos taas on ylikylläinen vain FeCr₂O₄:n suhteen kaikissa lasketuissa tapauksissa. NiFe₂O₄:n, Cr₂O₃:n, Fe₃O₄:n, Fe₂O₃:n ja Fe₂O₃:H₂O:n suhteen EQ3/6 antaa tulokseksi ylikylläisyyden vain vedyttömissä olosuhteissa. BWR-oloissa liuos ei EQ3/6:n mukaan ole ylikylläinen minkään kromia sisältävän yhdisteen suhteen. Sen sijaan liuos on ylikylläinen Fe₂O₃:n, Fe₃O₄:n, Fe₂O₃:H₂O:n, Fe(OH)₃:n ja NiFe₂O₄:n suhteen kaikissa BWR-tapauksissa 200 °C:n lämpötilassa.

Erot ChemSage ja EQ3/6 ohjelmien välillä ovat yllättävän suuria. Ne voivat olla selitettävissä käytettyjen termodynaamisten lähtötietojen ja aktiivisuuskerroinmallien eroilla.

Taulukkoon IX on koottu ne yhdisteet, joiden eri ohjelmat ennustavat saostuvan liuoksesta eri laskentatapauksissa.

Taulukon IX perusteella havaitaan, että ChemSagella saatujen tulosten perusteella VVER-tapauksissa Cr saostuu aina FeCr₂O₄:na. Rauta voi ChemSagen mukaan saostua vedyn poissaollessa paitsi FeCr₂O₄:na myös joko Fe₂O₃:na tai NiFe₂O₄:nä. Vedyn läsnäollessa rauta taas saostuu FeCr₂O₄:naja Fe₃O₄:na sekä 300 °C:n lämpötilassa myös NiFe₂O₄:na. Nikkeli saostuu ChemSagen mukaan vedyn poissaollessa NiFe₂O₄:nä ja vedyn läsnäollessa mahdollisesti metallisena Ni:nä sekä korkeissa vetytitoisuuksissa ja lämpötiloissa NiFe₂O₄:nä. BWR-tapauksissa saostuvat yhdisteet ovat ChemSagen mukaan FeCr₂O₄, Fe₂O₃ ja NiFe₂O₄, joista kaksi viimeksi mainittua saostuvat vain korkeammassa lämpötiloissa.

Myös EQ3/6:lla saatujen tulosten mukaan kromi saostuu kaikissa VVER-tapauksissa FeCr₂O₄:na. Rauta taas voi EQ3/6:n mukaan saostua sekä vedyn poissaollessa että vedyn läsnäollessa paitsi FeCr₂O₄:na myös Fe₃O₄:na. Nikkeli voi EQ3/6:n mukaan saostua joko NiO:na tai pelkistävissä olosuhteissa Ni:nä.

Myös saostuvien faasien ennustamisessa erot

EQ3/6:lla ja ChemSagella saatujen tulosten välillä ovat huomattavia. Ne saattavat osittain johtua EQ3/6:n tietokannan puutteellisista arvoista NiFe_2O_4 :lle. Vakioentalpian käyttö jättää ottamatta huomioon lämpötilan vaikutuksen NiFe_2O_4 :n termodynaamisiin ominaisuuksiin.

Eri ohjelmien antamat tulokset saostuvan raudan ja nikkelin kokonaismäärälle lämpötilan funktiona tapauksissa VVER31502 ja BWR115 on esitetty kuvissa 1 ja 2. Näissä laskuissa testattiin myös HSC:n sisältämiä eri laskurutiineja eli SOLGASMIXiä ja GIBBSiä. Kromi saostui täysin molemmissa tapauksissa kaikilla muilla ohjelmilla paitsi EQ3/6:lla laskettaessa. EQ3/6:n mukaan kromi jää kokonaan liuokseen.

Kuvan 1 perusteella kaikki ohjelmat antavat raudan saostumiselle VVER-oloissa lähes samanlaisen tuloksen. Sen sijaan nikkelin suhteen tulokset ovat hyvin erilaiset: ChemSagen mukaan nikkeliä ei saostu lainkaan, kun taas SOLGASMIX ja EQ3/6 ennustavat nikkelin saostuvan noin lämpötilaa 250 °C korkeammissa lämpötiloissa. GIBBS ennustaa nikkelin saostuvan jo selvästi alemmissa lämpötiloissa.

Kuvan 2 perusteella ChemSage ja SOLGASMIX ennustavat BWR-tapauksessa täysin samanlaisen, lämpötilan noustessa kasvavan raudan saostumisen. GIBBS-ohjelman antama tulos on hyvin samansuuntainen. Sen sijaan EQ3/6 ennustaa raudan saostuvan koko lämpötila-alueella yhtä paljon. Nikkeli taas saostuu ChemSagen ja SOLGASMIXin mukaan samalla tavalla, joka on myös

lähellä GIBBSin ennustamaa käyttäytymistä. EQ3/6:n mukaan nikkeliä ei saostu ollenkaan.

Eri ohjelmilla saadut tulokset poikkevat toisistaan. Syynä termodynaamisten laskujen antamiin eroihin voi olla liukoisuustasapainojen herkkyys pienillekin eroille käytettävissä olevissa termodynaamisissa lähtötiedoissa sekä erot käytetyissä aktiivisuuskerroinmalleissa. ChemSage-, GIBBS- ja SOLGASMIX- laskelmat on tehty käyttäen samoja termodynaamisia tietoja yhdisteille, kun taas EQ3/6-laskelmissa on käytetty ohjelman omia lähtötietoja. Siten erot EQ3/6:lla ja muilla ohjelmilla lasketuissa tuloksissa selittyvät ainakin osittain lähtötietojen eroilla. Sen sijaan ChemSage-, GIBBS- ja SOLGASMIX-ohjelmilla lasketujen tulosten väliset erot ovat selitettävissä seuraavilla tekijöillä:

- ChemSage-ohjelmistolla laskettaessa on osalajien aktiivisuuskerroin arvioitu Debye-Hückel-tyyppisellä, ionivahvuudesta riippuvalla lausekkeella kun taas GIBBS- ja SOLGASMIX-ohjelmistoissa vesiliuos on oletettu ideaaliseksi. Erittäin laimeissa liuoksissa, kuten tapauksessa BWR115, vesiliuos käyttäytyy lähes ideaalisesti, jolloin myös ChemSage- ja SOLGASMIX-ohjelmistojen tulokset ovat lähes identtiset.
- GIBBS ohjelmistoa käytettäessä saostuvat faasit on kuvattu ideaalisena seoksena, kun taas ChemSage- ja SOLGASMIX-ohjelmistojen käytettäessä niiden on oletettu saostuvan puhtaina faaseina.

7 VERTAILU KIRJALLISUUDESSA ESITETTYIHIN TULOKSIIN

Tässä ohjelmavertailussa saadut tulokset ovat eri ohjelmilla saatujen tulosten ristiriitaisuudesta huolimatta pääosin yhtäpitäviä kirjallisuudessa esitettyjen oksidien laskennallisesti arvioitujen stabiilisuustietojen ja kokeellisiin havaintoihin perustuvien saostuvien oksidien mallien kanssa [18-21]: FeCr_2O_4 on stabiili laajalla pH-potentiaa-

lialueella. Fe_3O_4 saostuu pelkistävässä oloissa, kun taas Fe_2O_3 saostuu vedyn poissaollessa. NiFe_2O_4 :ä muodostuu vedyn poissaollessa sitä todennäköisemmin, mitä korkeampi lämpötila on, mutta vedyn läsnäollessa se pelkistyy muodostaen Fe_3O_4 :a ja metallista Ni:ä.

8 OHJELMIEN ARVIOINTI JA VERTAILU

EQ3/6 on laskentarutiinien osalta kehittynyt vesikemiallisten systeemien mallinnusohjelmisto, jolla voidaan joko laskea saostumisaffiniteetit tai ennustaa saostuvat kiinteät yhdisteet. Epäideaalisuuden mallintamiseen on useita vaihtoehtoja, joita tosin rajoittaa ionivahvuudeltaan vahvojen liuosten yhteydessä tarvittavan lähtötiedon puute. Ohjelman hyvin tuntevan käyttäjän työkaluna EQ3/6 on varsin pätevä. EQ3/6-ohjelmiston heikkoutena on, että siihen ei ole suoraan liitettävissä erillisiä valmiita tietokantoja, vaan kaikki ylimääräiset tiedot on syötettävä manuaalisesti tekstitiedostoihin. Käytännössä tämä aiheuttaa sen, että ohjelmalla laskettaessa rajoitutaan useimmiten sen sisältämän tietokannan käyttöön. Tämä saattaa johtaa puutteellisten tai huonojen lähtötietojen aiheuttamiin epävarmuuksiin laskelmissa.

ChemSage on tehokas ja varma laskentaohjelma. Sen avulla voidaan laskea myös saostumisaffiniteetit sekä liuoksen pH ja potentiaali. Eri liuosten epäideaalisuuden huomioiminen on mahdollista, joten ChemSagea käytettäessä ongelmaksi muodostuu termodynaamisten lähtötietojen saatavuus, ei ohjelman kapasiteetti. ChemSagen avulla voidaan lisäksi sisällyttää malliin tarkka kuvaus käytetystä teräksestä, mikäli se osoittautuu tarpeelliseksi. ChemSagen avulla voidaan suorittaa laskelmia, joissa lähtöaineen ainemäärän sijasta käytetään aktiivisuuksia. Tämä mahdollistaa laskelmat, joissa lasketaan suoraan liuoksen koostumus liukoisuusrajoilla. Ohjelman puutteena voidaan pitää sen suppeata termodynaamista tietokantaa, jota voidaan tarvittaessa laajentaa lisäämällä siihen H+PLUS tietokanta. Ohjelmisto on jonkin verran vaikeakäyttöinen verrattuna esim. HSC:hen. ChemSagesta on olemassa myös Fortran-kielinen aliohjelmakirjasto ChemApp, jolla ChemSagen laskentakapasiteetti voidaan liittää muihin ohjelmiin.

ChemSheet on VTT:llä kehitetty Excel-taulukkolaskennassa tomiva tasapaino- ja prosessilaskentamenetelmä. Tasapainojen laskentaan käytetään ChemSagen ChemApp-aliohjelmakirjastoa, mutta ohjelman käytettävyyttä ChemSageen verrattuna on parannettu liittämällä tasa-painorutiinit Excelin aliohjelmiksi. Lisäksi Excelin kautta voidaan ohjata prosessin reaktiokinetiikkaa tai liittää laskentaan aineen- ja/tai lämmönsiirtoon liittyviä ehtoja. Sovellusten tarvitsemat syöttötiedot voidaan räätälöidä helppokäyttöiseksi taulukoksi, jossa otetaan huomioon keskeiset laskuihin vaikuttavat prosessimuuttujat. Myös tulostus ohjautuu samaan taulukkoon. Kokenut käyttäjä voi joustavasti muuttaa sekä syöttöjä että tulostusta.

HSC-ohjelmistoa pystyy pienen harjoittelun jälkeen käyttämään vaivatta rutiiniluonteisessa laskemisessa. Sen sijaan sen ammattimainen käyttö vaikeampien tehtävien ratkaisemiseksi on monimutkaista ja vaativaa. Tottumaton käyttäjä voi saada helposti virheellisiä tuloksia, sillä laskenta vaatii paljon aikaa ja tarkistuksia. HSC:n hyvänä puolena on sen mukana tuleva laaja termodynaaminen tietokanta. Lisäksi H+PLUS vesiliuostietokanta voidaan liittää osaksi HSC-ohjelmistoa. HSC:n avulla voidaan myös tehdä syöttötiedosto ChemSage-ohjelmistolle.

HSC:n mukana tulevat laskentaohjelmat GIBBS ja SOLGASMIX. GIBBS:n heikkoutena on sen puutteellinen puhtaiden saostuvien faasien käsittely. Mikäli kahdessa saostuvassa puhtaassa faasissa on samat alkuaineet, niitä ei molempia voi ottaa laskelmiin mukaan puhtaina faaseina. Sen sijaan ne täytyy lisätä systeemiin ideaalisena seoksena, joka koostuu em. faaseista. Mikäli näin ei tehdä, saadaan virheellisiä tuloksia. Monikomponenttitapauksissa on suositeltavampaa kuvata kaikki puhtaat saostuvat yhdisteet yhtenä ideaaliseoksena. Tämä kuitenkin johtaa usein virheellisiin tuloksiin, sillä ideaaliseoksen saostumisaffi-

niteetti on suurempi kuin erillisten puhtaiden faasiin. Ideaaliseksi saostuminen edellyttää täydellistä keraaostumista, jota käytännössä ei kuitenkaan tapahdu. Termodynaamisesti korrektein tapa on kuvata saostuvat yhdisteet useampana ideaalisena seosfaasina, jotka voivat todellisuudessa muodostua.

SOLGASMIX antaa laimeissa liuksissa lähes samat tulokset kuin ChemSage, mikä on ymmärrettävää, sillä SOLGASMIX on ChemSagen edeltäjä, ja niiden laskentaruutiinien matemaattinen perusta on sama. SOLGASMIX ei kuitenkaan ole niin laskentavarma kuin ChemSage. Ohjelman käyttö HSC:n ja H⁺PLUS:n kanssa edellyttää HSC:n uusinta versiota 3.02, sillä tätä aiemmat versiot eivät muodosta SOLGASMIX:n lähtötiedostoa oikein. HSC/SOLGASMIX-yhdistelmän suurimpana puutteena on, että se olettaa liukset

aina ideaaleiksi, mikä estää tarkkojen laskelmien teon väkevimmissä vesiliuksissa. HSC:n mukana ei tule minkäänlaista käyttöohjetta SOLGASMIX:lle, joten sen GIBBS ohjelmistosta poikkeavia lisäominaisuuksia on vaikea käyttää. SOLGASMIX:n kehitys on päättynyt vuonna 1984.

Taulukkoon X on koottu tiivis arvio vertailussa olleiden tuotteiden piirteistä ja ominaisuuksista.

Mikään vertailussa mukana olleista tuotteista ei sellaisenaan sovellu oksidifilmin läpi tapahtuvan kuljetuksen mallintamiseen. Stationaaritilassa olevan oksidifilmin käsittely vaatii, että filmille pystytään ensin esittämään kokeellisiin mittauksiin perustuva malli. Tämän jälkeen ainoastaan niitä filmin osakerroksia tai rajapintoja, joiden malli ennustaa olevan paikallisesti tasapainotilanteessa, voidaan mallintaa termodynaamisilla tasapainolaskuilla.

Taulukko X. Vertailussa olleiden tuotteiden keskeiset ominaisuudet vesiliuoslaskennassa.

TUOTE:	EQ3/6	ChemSage	HSC	H ⁺ PLUS	ChemSheet
käytön helppous: rutiinikäyttö/ erikoistunut tai ammattimainen käyttö ^a	3 / 2	3 / 3	5 / 1	— / —	4 / 5
koulutus tai tuki	saatavissa nykyisiltä käyttäjiltä	saatavissa kaupallisesti	saatavissa kaupallisesti	saatavissa kaupallisesti	saatavissa (kaupallistetaan vuoden 1998 aikana)
tietokanta: laajuus/laatu ^a	4 / 3	2 / 4	4 / 3	3 / 4	oma tietokanta kehitteillä ^b
hyvä	+ tehokas + monipuolinen + laaja oma tietokanta	+ tehokas + monipuolinen + voi käyttää HSC:n ja H ⁺ PLUS- tietokantaa + yksittäisiä kaupallisia syöttötiedostoja tilattavissa + voidaan integroida Fortran-kielisiin ohjelmiin (ChemApp)	+ laaja oma tietokanta + helppo rutiinikäyttö + voi tehdä syöttö- tiedostoja ChemSagelle	+ tietojen hyvä ekstrapolointi korkeisiin lämpötiloihin + integroitavissa HSC:hen ja ChemSageen	+ käyttö taulukkolaskenta- ohjelmasta + monipuolinen + voidaan integroida muihin ohjelmiin (prosessimalleihin)
huonoa	– ulkopuolisten tietokantojen käyttö vaikeaa – käytön vaikeus	– oma tietokanta suppea (ei sisällä vesiliuosasaslajeja) – käytön vaikeus	– vesiliuosasaslajien tietojen ekstrapolointi korkeisiin lämpötiloihin epävarma – GIBBS: olettaa liukset ideaalisiksi, puutteellinen saostuvien faasiin käsittely – SOLGASMIX: olettaa liukset aina ideaalisiksi; ei käyttöohjetta	– ei sisällä kaasumaisten tai kiinteiden yhdisteiden termodynaamisia tietoja	– käyttökokemus toistaiseksi vähäinen

^a Asteikko: 5 = paras; 1 = huonoin

^b Nykyisin joko HSC:n tai ChemSagen tietokannat

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Vertailussa mukana olleet tuotteet voidaan jakaa EQ3/6-ohjelmaan ja tuoteryhmään, johon kuuluvat ChemSage, ChemSheet, HSC (sisältäen SOLGASMIXin ja GIBBSin) ja H+PLUS. Jälkimmäisiä yhdistää se, että tiedon siirto eri tuotteiden välillä on helppoa.

Tasapainovakioiden laskentaan perustuvalla EQ3/6-ohjelmistolla on mahdollista hoitaa hyvin useimmat termodynaamiset laskentatehtävät. Erityistä huomiota on kiinnitettävä käytettävän termodynaamisen lähtötiedon hyvyteen. Ohjelmiston uudella versiolla 8.0 voidaan mallintaa myös osittaista redox-epätasapainoa ja pinta-kompleksaatioreaktioita—versiosta 8.0 on käytössä vasta beta-versio. EQ3/6 vaikuttaa ammattilaisen työkalulta, jonka käyttöön ei ole saatavissa kaupallista koulutusta tai tukea.

Gibbsin energian minimointiin perustuva ChemSage on monipuolinen ja varma laskentaohjelma. Sen pahimpana puutteena vesiliuoslaskennassa voidaan pitää tarvittavan termodynaamisen lähtötiedon niukkuutta. ChemSage soveltuu kuitenkin hyvin käytettäväksi yhdessä HSC:n ja H+PLUS:n kanssa. Etsimällä lisäksi mahdollisesti tarvittavat aktiivisuuskerroinparametrit saadaan tästä kokonaisuudesta varsin kattava laskenta-

työkalu. ChemSage on lähinnä ammattilaisen työkalu, kun taas HSC:n käyttö onnistuu myös sattunaiskäyttäjältä. Kummankin käyttöön on saatavissa koulutusta ja tukea.

ChemSheet helpottaa laskentatyötä tuomalla ChemSagen ominaisuudet helpokäyttöiseen taulukkolaskentaympäristöön.

Kaikki testatut ohjelmat laskevat termodynaamisia tasapainoja. Siten ne soveltuvat sellaisten olosuhteiden kartoitukseen, joissa tietyn faasin muodostuminen oksidifilmiin tulee mahdolliseksi. Filmien yksityiskohtaisen koostumuksen sekä muodostumis- ja kasvuprosessien mallinnus sen sijaan vaatii kokeellisiin tuloksiin perustuvaa filmien kasvukinetiikan ja sitä rajoittavien tekijöiden tutkimusta.

Vertailun tuloksia arvioitaessa on otettava huomioon, että laskentatuloksia ei missään vaiheessa verrattu kokeellisiin liukoisuustuloksiin käytetyn termodynaamisen lähtötiedon oikeellisuuden tarkistamiseksi. Tämän vuoksi nyt tehty vertailu ei anna absoluuttista käsitystä eri ohjelmilla saavutettavissa olevasta laskentatarkkuudesta, vaan vertailu ennemminkin loi kuvaa siitä, minkä suuntaisia ja suuruisia eroja eri ohjelmien antamien tulosten välillä voi olla odotettavissa.

VIITTEET

- 1 Wolery TJ. 1979. Calculations of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package. California: Lawrence Livermore Laboratory. (UCRL-52658).
- 2 Wolery TJ. 1983. EQ3NR: A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: User's Guide and Documentation, California: Lawrence Livermore Laboratory. (UCRL-53414).
- 3 Wolery TJ. 1992a. EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package Overview and installation guide (Version 7.0). UCRL-MA-110662 PT I.
- 4 Wolery TJ. 1992b. EQPT, A data file pre-processor for the EQ3/6 software package: User's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662 PT II.
- 5 Wolery TJ. 1992c. EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662 PT III.
- 6 Wolery TJ. 1992d. EQ6, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662 PT IV.
- 7 Wolery TJ. 1994. Letter Report: EQ3/6 version 8: Differences from version 7. UCRL-ID-129749.
- 8 Eriksson G. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria III, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971): 2651–2658.
- 9 Eriksson G, Rosen E. Thermodynamic Studies Of High Temperature Equilibria I, *Acta Polytech. Scand. Chem. Incl. Metall Ser.* 99 (1971): 3–17.
- 10 Eriksson G, Rosen E. Thermodynamic Studies Of High Temperature Equilibria VII, *Scand. J. Metall.* 2 (1971): 95–99.
- 11 Eriksson G. Thermodynamic Studies Of High Temperature Equilibria XII, *Chem Scripta* 8 (1975): 100–103.
- 12 Eriksson G, Johansson T. Chemical and Thermal Equilibrium Calculations for a Quantitative Description of a Non-Isothermal Reactor with Application on the Silicon Arc Furnace., *Scandinavian Journal of Metallurgy* 1 (1978): 64–70.
- 13 Hack K. The Calculation of Equilibria in Complex Chemical Systems, *Esitelmä 611 1986 Kemia Päivät* 86.
- 14 Eriksson G, Hack K. ChemSage—A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, *Metallurgical Transactions* 21B (1990): 1013–1023.
- 15 Levine IN. *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo 1978.

-
- 16 Sassini DC, Shock EL. Estimation of standard partial molal entropies of aqueous ions at 25 °C and 1 bar *Geochimica et Cosmochimica acta* 56(1992):3895–3908.
- 17 Bard AJ, Parson R, Jordan J (eds). *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC, Marcel Dekker Inc, New York, 1985.
- 18 Rosenberg R. Loviisa 2:n primääripiirin dekontaminoinnin jälkiseuranta kokeellisin ja laskennallisin menetelmin. Osa 1 Kirjallisuustutkimus. Espoo: VTT Kemiantekniikka, 1995.
- 19 Rosenberg R, Tanner V. PWR-ydinvoimalaitoksen primääripiirin aktiivisuuskulkeutumismallit. STUK-YTO-TR 80. Helsinki: Säteilyturvakeskus; 1995.
- 20 Cubicciotti D. Potential-pH diagrams for alloy-water systems under LWR conditions. *Journal of Nuclear Materials* 201 (1993): 176–183.
- 21 Lin CC. Hydrogen water chemistry effects on BWR radiation buildup. Vol. 1: Laboratory results and plant data. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute, 1994. Report No.: EPRI TR-104605-V1.

LIITE 1

EQ3/6-OHJELMALLA LASKETUT TIEDOT SAOSTUVISTA YHDISTEISTÄ JA VESIFAASIIN
LIUENNEENA JÄÄVISTÄ RAUTA-, KROMI- JA NIKKELI-IONEISTA ERI LASKENTATAPAUSSISSA

LASKENTATAPAUUS VVER

Nro	H ₂	pH		Eh		Fe		Ni		Cr		Solid	Solid	Solid								
		200	250	300	200	250	300	in	200	250	300				in	200	250	300				
VVER50302	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	300	295	126	3.2	20	20	16	1.5	10	718	651	412	2	245	245
VVER50310	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	300	295	126	3.2	100	57	16	1.5	10	718	651	412	25	245	245
VVER51502	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	1500	1490	126	3.2	20	20	16	1.5	10	319	651	412	2	245	245
VVER51510	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	1500	1490	126	3.2	100	57	16	1.5	10	319	651	412	25	245	245
VVER53002	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	3000	2100	126	3.2	20	20	16	1.5	10	269	651	412	24	245	245
VVER53010	50	6.60	6.63	6.90	-5.02	-5.23	-5.70	3000	2100	126	3.2	100	57	16	1.5	10	269	651	412	245	245	245
VVER30302	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	300	295	112	3.0	20	20	20	1.9	10	639	607	386	2	24	245
VVER30310	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	300	295	112	3	100	81	22	1.9	10	639	607	386	25	245	245
VVER31502	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	1500	1490	112	3	20	20	20	1.9	10	283	607	386	2	24	245
VVER31510	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	1500	1490	112	3	100	81	22	1.9	10	283	607	386	25	245	245
VVER33002	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	3000	1870	112	3	20	20	20	1.9	10	254	607	386	24	245	245
VVER33010	35	6.60	6.63	6.90	-4.95	-5.15	-5.64	3000	1870	112	3	100	81	22	1.9	10	254	607	386	245	245	245
VVER00302	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	300	295	46	1.4	20	20	20	5.9	10	781	569	237	2	24	245
VVER00310	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	300	295	46	1.4	100	100	100	5.9	10	781	569	237	2	24	245
VVER01502	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	1500	616	46	1.4	20	20	20	5.9	10	540	569	237	24	24	124
VVER01510	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	1500	616	46	1.4	100	100	100	5.9	10	540	569	237	24	24	124
VVER03002	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	3000	616	46	1.4	20	20	20	5.9	10	540	569	237	24	24	124
VVER03010	20e-12	6.48	6.58	6.89	-3.81	-4.37	-5.03	3000	616	46	1.4	100	100	100	5.9	10	540	569	237	24	24	124

a = 10⁻¹⁸

solid = saostuva yhdiste (ks. taulukko IV a)

Fe in, Cr in, Ni in = syöttötietona annettu lähtötilanteen kokonaispitoisuus

EQ3/6-OHJELMALLA LASKETUT TIEDOT SAOSTUVISTA YHDISTEISTÄ JA VESIFAASIIN
LIUENNEENA JÄÄVISTÄ RAUTA-, KROMI- JA NIKKELI-IONEISTA ERI LASKENTATAPAUKSISSA

LIITE 1

LASKENTATAPAUUS BWR

Nro	O ₂	pH 200	pH 250	pH 300	Eh 200	Eh 250	Eh 300	Fe in ng/l	Fe 200 fg/l	Fe 250 fg/l	Fe 300 fg/l	Ni in ng/l	Cr in ng/l	Solid 200-300
BWR303	300	5.64	5.58	5.65	633	571	495	300	3.77	11.3	14.7	200	1000	3
BWR315	300	5.64	5.58	5.65	633	571	495	1500	3.77	11.3	14.7	200	1000	3
BWR330	300	5.64	5.58	5.65	633	571	495	3000	3.77	11.3	14.7	200	1000	3
BWR103	150	5.64	5.58	5.65	626	564	486	300	4.48	13.5	17.5	200	1000	3
BWR115	150	5.64	5.58	5.65	626	564	486	1500	4.49	13.5	17.5	200	1000	3
BWR130	150	5.64	5.58	5.65	626	564	486	3000	4.49	13.5	17.5	200	1000	3
BWR003	1	5.64	5.58	5.65	574	507	424	300	15.9	47.6	61.9	200	1000	3
BWR015	1	5.64	5.58	5.65	572	504	421	1500	16.7	50.0	65.0	200	1000	3
BWR030	1	5.64	5.58	5.65	569	501	418	3000	18.1	54.2	70.4	200	1000	3

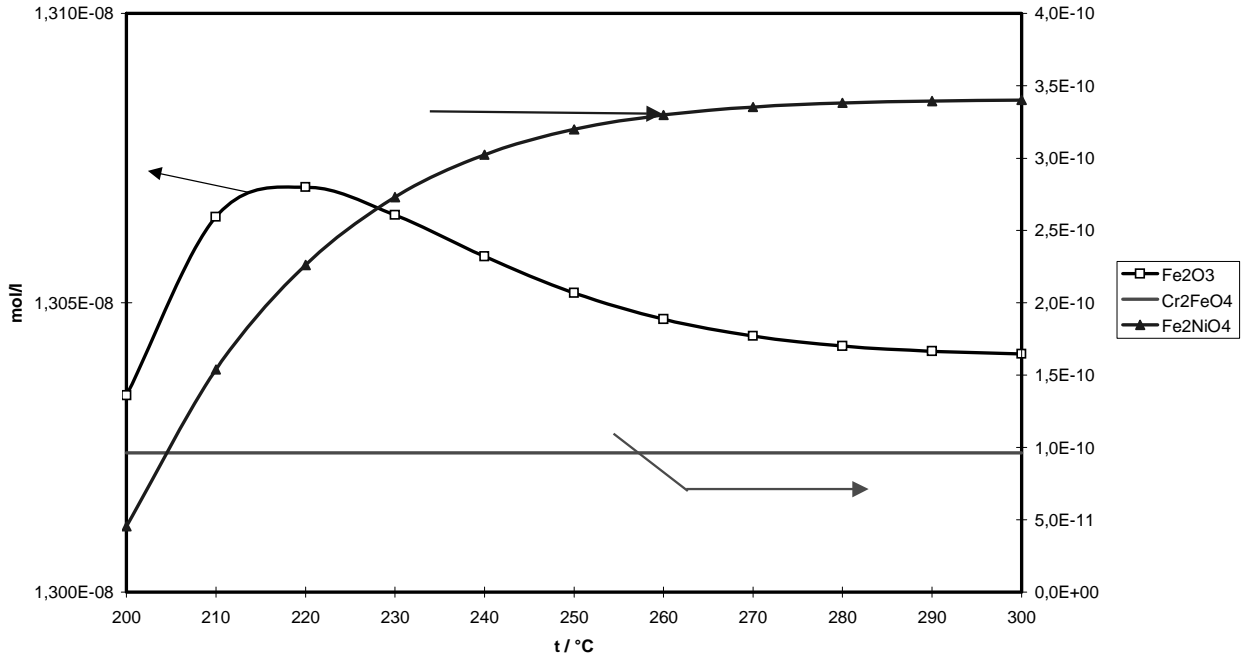
solid = saostuva yhdiste (ks taulukko IV a)

Fe in, Cr in, Ni in = syöttötietona annettu lähtötilanteen kokonaispitoisuus

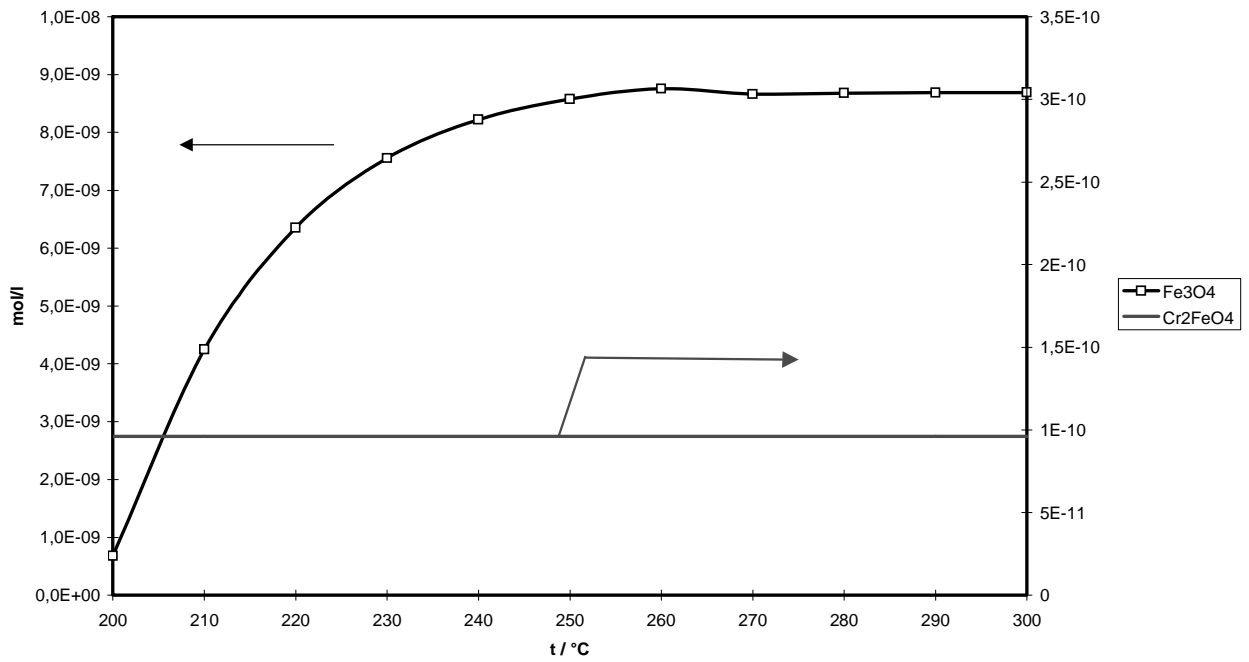
LIITE 2

CHEMSAGE-OHJELMALLA LASKETUT VVER-YMPÄRISTÖSSÄ SAOSTUVIEN YHDISTEIDEN MÄÄRÄT LÄMPÖTILAN FUNKTIONA

H2(aq) 0 cc(NTP)

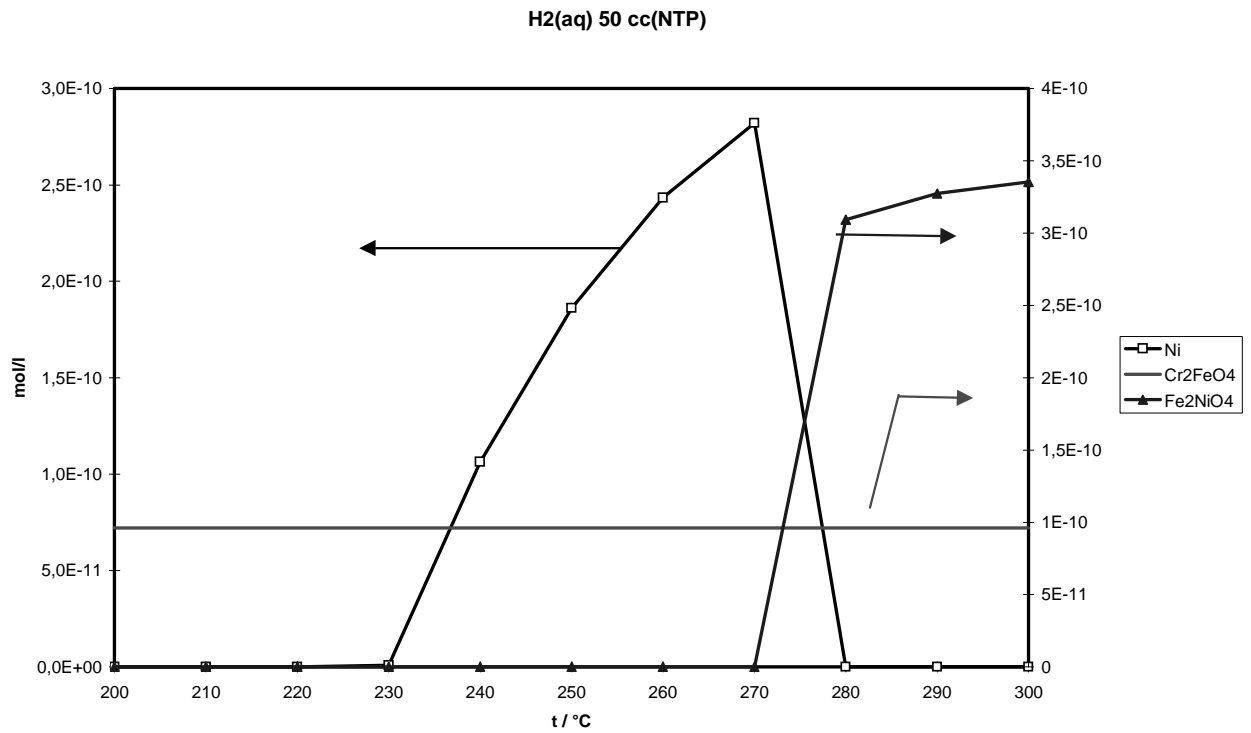


H2(aq) 35 cc(NTP)



CHEMSAGE-OHJELMALLA LASKETUT VVER-YMPÄRISTÖSSÄ
SAOSTUVIEN YHDISTEIDEN MÄÄRÄT LÄMPÖTILAN FUNKTIONA

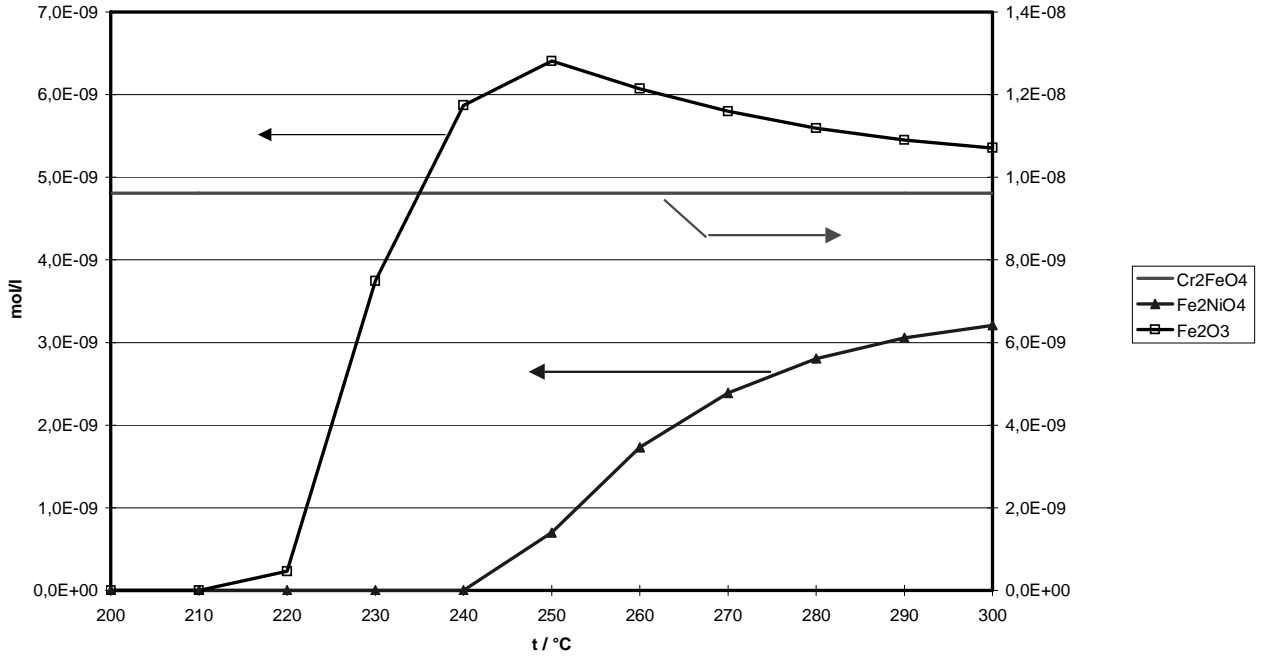
LIITE 2



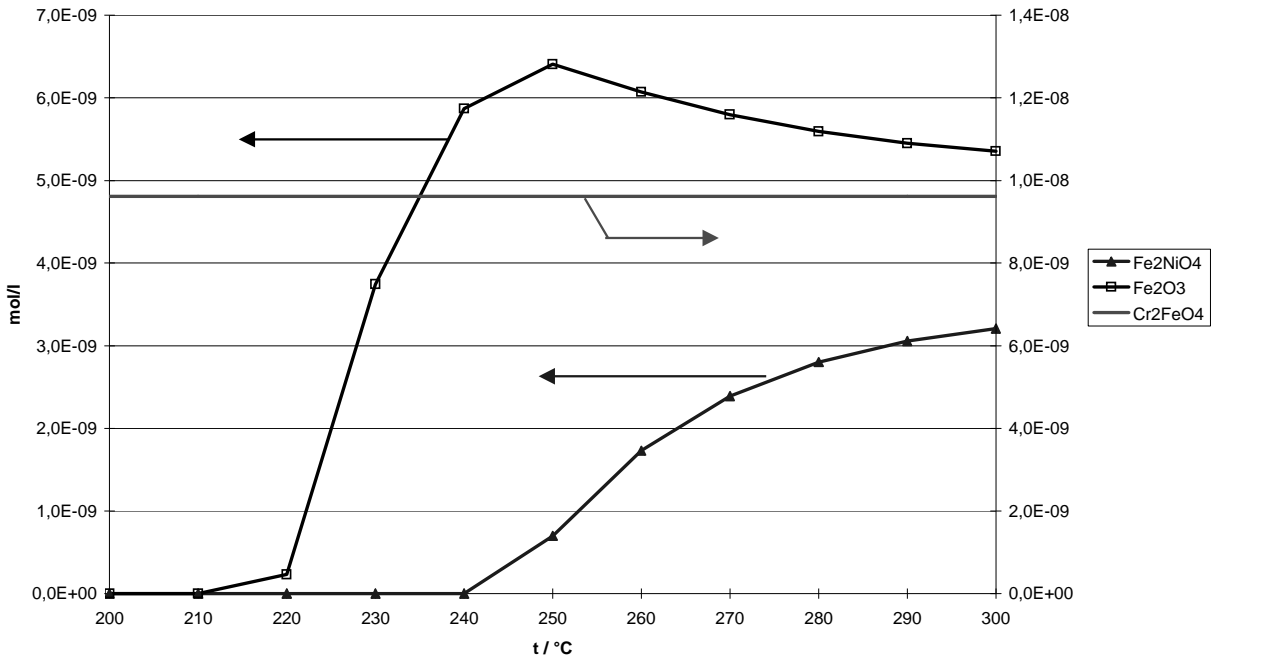
LIITE 3

CHEMSAGE-OHJELMALLA LASKETUT BWR-YMPÄRISTÖSSÄ SAOSTUVIEN YHDISTEIDEN MÄÄRÄT LÄMPÖTILAN FUNKTIONA

O2(aq) 0 ppb

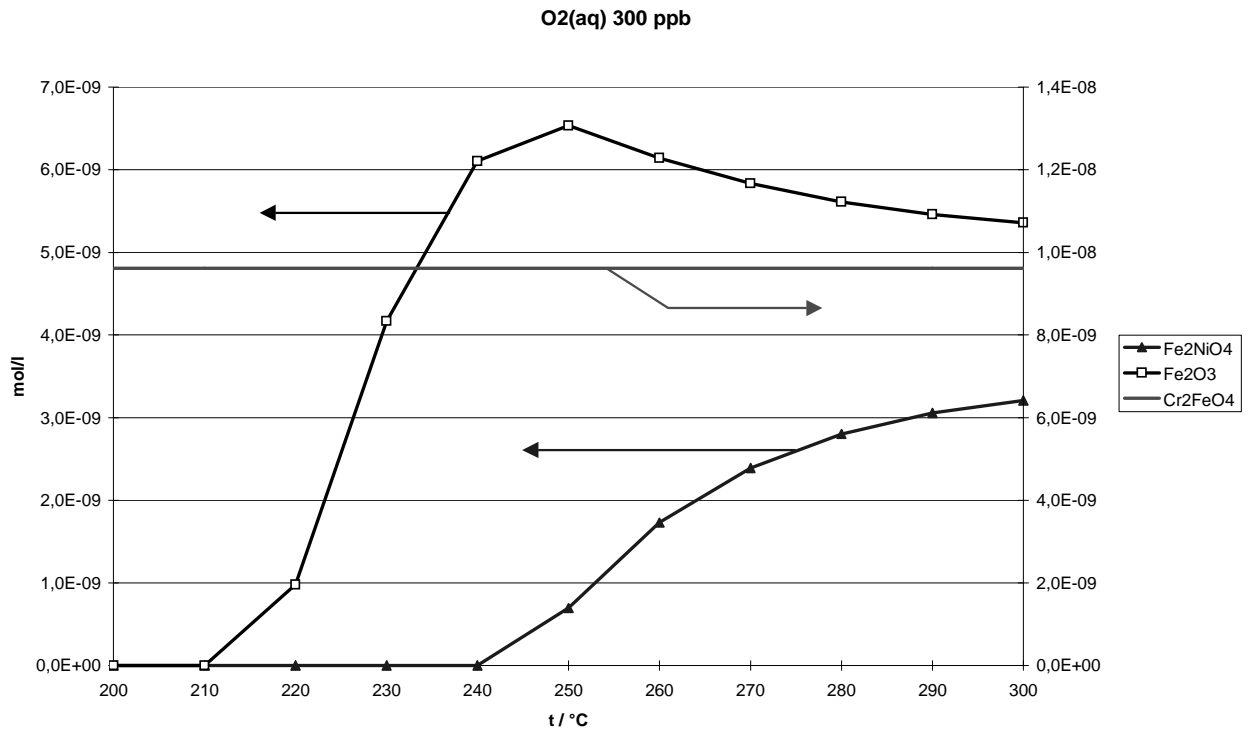


O2(aq) 150 ppb



CHEMSAGE-OHJELMALLA LASKETUT BWR-YMPÄRISTÖSSÄ
SAOSTUVIEN YHDISTEIDEN MÄÄRÄT LÄMPÖTILAN FUNKTIONA

LIITE 3



STUK-YTO-TR-sarjan julkaisut

STUK-YTO-TR 155 Nikkinen M, Tiitta A, Iievlev S, Dvoeglazov A, Lopatin S. Specification of a VVER-1000 SFAT device prototype. Interim report on Task FIN A 1073 of the Finnish Support Programme to IAEA Safeguards.

STUK-YTO-TR 154 Pöllänen R, Ilander T, Lehtinen J, Leppänen A, Nikkinen M, Toivonen H, Ylätaalo S, Smartt H, Garcia R, Martinez R, Glidewell D, Krantz K. Remote monitoring field trial. Application to automated air sampling. Report on Task FIN-E935 of the Finnish Support Programme to IAEA Safeguards.

STUK-YTO-TR 153 Koukkari P, Laitinen T, Olin M, Sippola H (VTT). Vertailu kaupallisten laskentaohjelmien soveltuvuudesta metallioksidien termodynaamiseen stabiilisuustarkasteluun.

STUK-YTO-TR 152 Bojinov M, Laitinen T, Mäkelä K (VTT). The influence of modified water chemistries on metal oxide films, activity build-up and stress corrosion cracking of structural materials in nuclear power plants.

STUK-YTO-TR 151 Niemi A (ed.) (Kungl Tekniska Högskolan). Studies on coupled hydromechanical effects in single fractures. A contribution to DECOVALEX II Task 3 'Constitutive relationships of rock joints'.

STUK-YTO-TR 150 Betova I, Bojinov M, Laitinen T, Mäkelä K, Saario T (VTT). The properties of and transport phenomena in oxide films on iron, nickel, chromium and their alloys in aqueous environments.

STUK-YTO-TR 149 Suolanen V, Ilvonen M (VTT). Generic uncertainty model for DETRA for environmental consequence analyses. Application and sample outputs.

STUK-YTO-TR 148 Elfving K. Ydinvoimalaitosten paineastioiden määräaikaistarkastuksissa käytettävien NDT-järjestelmien pätevänti.

STUK-YTO-TR 147 Norros L, Kettunen J (VTT). NDT-tarkastajien toimintatavat ammattitaitoa ja tarkastustehtävää koskevien käsitysten perusteella.

STUK-YTO-TR 146 Lempinen A (TKK). Mechanical stability of bentonite buffer system for high level nuclear waste.

STUK-YTO-TR 145 Eloranta E (STUK), Ermutlu M (Nokia), Flykt M, Lindell I, Nikoskinen K, Sihvola A (TKK). Electromagnetic characterization of fractured rock for geological disposal studies of spent nuclear fuel.

STUK-YTO-TR 144 Rossi J (VTT). Evaluation of the dose assessment models for routine radioactive releases to the environment.

STUK-YTO-TR 143 Suolanen V, Ilvonen M (VTT). Kompartimenttimalli DETRA Windows-käyttöympäristöä varten.

STUK-YTO-TR 142 Korhonen J, Pulkkinen U, Haapanen P (VTT). Diversity requirements for safety critical software-based automation systems.

STUK-YTO-TR 141 Aulamo H. Ydinvoimalaitoksen kaapelipaloriski.

STUK-YTO-TR 140 Sandlin S (VTT). Simuloinnin hyödyntäminen ultraäänitestauksen kehittämisessä.

Täydellisen listan STUK-YTO-TR -sarjan julkaisuista saa Säteilyturvakeskuksesta.