



INSTYTUT CHEMII  
I TECHNIKI JĄDROWEJ



Narodowe Centrum  
Badań i Rozwoju

# **ANALIZA PROCESÓW ZACHODZĄCYCH PRZY NORMALNEJ EKSPLOATACJI OBIEGÓW WODNYCH W ELEKTROWNIACH JĄDROWYCH Z PROPOZYCJAMI DZIAŁAŃ NA RZECZ PODNIESIENIA POZIOMU BEZPIECZEŃSTWA JĄDROWEGO**

**Zadanie wykonane**

**w ramach projektu strategicznego NCBR**

**TECHNOLOGIE WSPOMAGAJĄCE ROZWÓJ  
BEZPIECZNEJ ENERGETYKI JĄDROWEJ**

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ**

**Warszawa 2015**

## **Redaktor naukowy**

Dr Anna Bojanowska-Czajka

## **Redakcja techniczna i skład**

mgr Ewa Godlewska-Para

## **Projekt okładki**

Sylwester Wojtas

Instytucje realizujące zadanie nr 8 „Analiza procesów zachodzących przy normalnej eksploatacji obiegów wodnych w elektrowniach jądrowych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego” strategicznego projektu badawczego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej – koordynator zadania



Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii



Instytut Chemii Fizycznej PAN



Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Uczelniane Centrum Badawcze „Materiały Funkcjonalne”

© Copyright by Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2015

ISBN 978-83-933935-6-5

# SPIS TREŚCI

|   |            |
|---|------------|
| <b>PRZEDMOWA</b>  | <b>5</b>   |
| <b>Rozdział 1</b><br><b>WERYFIKACJA SZCZELNOŚCI PRĘTÓW PALIWOWYCH NA PODSTAWIE</b><br><b>OZNACZANIA PRODUKTÓW WYBRANYCH RADIOIZOTOPÓW</b><br><b>W WIELOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORACH WODNYCH</b><br><i>Ewelina Chajduk, Krzysztof Kulisa, Zbigniew Samczyński</i>              | <b>9</b>   |
| <b>Rozdział 2</b><br><b>MONITORING STĘŻENIA WYBRANYCH RADIONUKLIDÓW</b><br><b>Z WYKORZYSTANIEM METOD PRZEPLYWOWYCH</b><br><i>Kamila Kolacińska, Marek Trojanowicz, Anna Bojanowska-Czajka</i>   | <b>23</b>  |
| <b>Rozdział 3</b><br><b>WERYFIKACJA SZCZELNOŚCI PRĘTÓW PALIWOWYCH NA PODSTAWIE</b><br><b>POMIARÓW KRÓTKOŻYCIOWYCH PRODUKTÓW ROZSZCZEPIONIA</b><br><i>Maciej Chotkowski, Agnieszka Siporska, Zbigniew Rogulski, Jerzy Szydłowski,</i><br><i>Andrzej Czerwiński</i>         | <b>39</b>  |
| <b>Rozdział 4</b><br><b>OCENA STOPNIA ZAAWANSOWANIA PROCESU KOROZJI</b><br><b>NA PODSTAWIE OZNACZEŃ WYBRANYCH PRODUKTÓW KOROZJI</b><br><i>Ewelina Chajduk, Jadwiga Chwastowska, Krzysztof Kulisa, Zbigniew Samczyński,</i><br><i>Witold Skwara</i>                        | <b>45</b>  |
| <b>Rozdział 5</b><br><b>BADANIE SKUTKÓW DZIAŁANIA WODY/PARY WODNEJ NA PROCESY</b><br><b>KOROZYJNE W REAKTORACH JĄDROWYCH</b><br><i>Dariusz Łomot, Zbigniew Karpiński, Arkadiusz Gajek, Tadeusz Zakroczyński</i>   | <b>59</b>  |
| <b>Rozdział 6</b><br><b>OCENA MOŻLIWOŚCI ZASTĄPIENIA NIEKTÓRYCH MATERIAŁÓW</b><br><b>KONSTRUKCYJNYCH ELEMENTÓW OBIEGU PIERWOTNEGO</b><br><b>NOWYMI MATERIAŁAMI O NISKIEJ AKTYWACJI</b><br><i>Michał Gloc, Marcin Bugaj, Łukasz Ciupiński</i>                              | <b>75</b>  |
| <b>Rozdział 7</b><br><b>OPRACOWANIE ULEPSZONYCH TECHNOLOGII WYDZIELANIA</b><br><b>RADIONUKLIDÓW BĘDĄCYCH PRODUKTAMI KOROZJI Z PŁYNÓW</b><br><b>DEKONTAMINACYJNYCH</b><br><i>Monika Łyczko, Barbara Filipowicz, Krzysztof Łyczko, Aleksander Bilewicz</i>                  | <b>105</b> |
| <b>Rozdział 8</b><br><b>SYNTEZA SELEKTYWNYCH WYMIENIACZY DO USUWANIA CS</b><br><b>I INNYCH PRODUKTÓW ROZSZCZEPIONIA ZE ZBIORNIKÓW</b><br><b>DO PRZECHOWYWANIA WYPALONEGO I WODY</b><br><b>OBIEGU PIERWOTNEGO</b><br><i>Dagmara Chmielewska-Śmietanko, Lena Stachurska</i> | <b>117</b> |

**Rozdział 9****OPRACOWANIE WYDZIELANIA <sup>137</sup>CS Z DUŻYCH OBJĘTOŚCI  
ROZTWORÓW WODY O DUŻYM STOPNIU ZASOLENIA***Krzysztof Borowik*

135

**Rozdział 10****BADANIE MECHANIZMÓW SORPCJI RADIONUKLIDÓW  
POCHODZĄCYCH Z KOROZJI MATERIAŁÓW OBIEGU PIERWOTNEGO  
NA WYBRANYCH WYMIENIACZACH JONOWYCH***Anna Bugaj, Jarosław Sadło, Grażyna Strzelczak, Marcin Sterniczuk*

155

# PRZEDMOWA

Zdanie badawcze nr 8 pt. „Analiza procesów zachodzących przy normalnej eksploatacji obiegu wodnych w elektrowniach jądrowych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego” jest częścią strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”. Zadanie realizowane było w latach 2012-2015 przez sieć naukową, której liderem był Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ). Partnerami sieci byli: Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Instytut Chemii Fizycznej PAN oraz Uczelniane Centrum Badawcze „Materiały Funkcjonalne” Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Monitoring (analiza) składu chemicznego wody chłodzącej jest kluczowym elementem w zapewnieniu prawidłowej pracy reaktora. Woda, docierając do rdzenia reaktora, wchodzi w bezpośredni kontakt z materiałem zawierającym izotopy promieniotwórcze będące wynikiem aktywacji niektórych składników chłodziwa i produktów korozji materiałów konstrukcyjnych, a przez to sama ulega skażeniu, nawet w trakcie normalnej pracy reaktora. Dodatkowo ulega ona radiolizie, co powoduje powstawanie wielu agresywnych chemicznie produktów tej reakcji, takich jak rodniki hydroksylowe, wodór atomowy czy nadtlenek wodoru. Indywidua te znacznie wpływają na szybkość korozji materiałów konstrukcyjnych elementów obiegu pierwotnego i koszulek paliwowych. Radionuklidy obecne w wodzie chłodzącej tworzą się w różnych procesach i w zależności od mechanizmu ich powstawania można je podzielić na trzy grupy:

- radionuklidy powstałe poprzez aktywację składników i zanieczyszczeń wody chłodzącej;
- produkty rozszczepienia pochodzące z nieszczelnych prętów paliwowych;
- zaktywowane produkty korozji materiału, z którego zbudowane są elementy pierwotnego obiegu chłodzącego.

Należy podkreślić, że zagrożenie związane ze wzrostem aktywności substancji zawartych w wodzie chłodzącej w trakcie normalnej pracy reaktora pochodzi głównie od produktów korozji, które w wyniku oddziaływania neutronów ulegają aktywacji. O korozji, jej szybkości i rodzaju decyduje zarówno jakość wody, jak i materiałów, z których wytworzone zostały elementy obiegu pierwotnego. Dlatego też podejmowane są różnego rodzaju działania mające na celu dekontaminację skażonych obszarów. Dekontaminacja może odbywać się na drodze chemicznej lub mechanicznej. Szorowanie, czyszczenie strumieniem wody pod ciśnieniem, czyszczenie ultradźwiękami jest odpowiednie tylko dla usunięcia luźno przylegających substancji, takich jakie występują w rejonach obwodów i komponentów, które podczas pracy mają wyłącznie kontakt z wodą o niskiej temperaturze. Natomiast chemiczna dekontaminacja elementów konstrukcyjnych w obiegu pierwotnym jest najbardziej efektywną metodą zmniejszenia narażenia personelu na dawkę promieniowania jonizującego. Główne etapy dekontaminacji polegają na wprowadzeniu do obiegu wodnego odpowiednich związków chemicznych oraz wielokrotnej cyrkulacji roztworu dekontaminacyjnego w obiegu, a następnie zastąpieniu go wodą o wysokiej czystości. Zarówno roztwory dekontaminacyjne, jak i woda obiegu chłodzących i woda chłodząca w zbiorniku czasowego przechowywania elementów wypalnego paliwa są oczyszczane na wysokoefektywnych, odpornych radiacyjnie wymienniczkach jonowych. Stosowane wymiennicze jonowe i sorbenty muszą wykazywać wysoką efektywność wynikającą z zależności równowagowych.

Monitorowanie szczelności koszulek paliwa jądrowego, pierwszej głównej bariery zapobiegającej emisji izotopów promieniotwórczych do środowiska, jest najważniejszym elementem monitorowania pracy instalacji jądrowych. Metody radiochemiczne oparte na pomiarze aktywności diagnostycznych (referencyjnych) radionuklidów, będących produktami rozszczepienia i aktywacji, są praktycznie jedynym źródłem informacji o stanie paliwa w realnych warunkach pracy reaktora energetycznego. Dotyczy to zarówno produktów przechodzących

w różnych formach chemicznych do wody chłodzącej, jak i wydzielanych w postaci gazowej. Dostępne dane literaturowe świadczą o tym, że do monitoringu radioizotopów coraz częściej stosowane są nowoczesne metody analityczne, np. spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) pozwalająca na ich oznaczanie na bardzo niskich poziomach stężeń, a także metody umożliwiające oznaczanie produktów gazowych, które jako pierwsze pojawiają się w wyniku rozszczelnienia koszulek paliwowych. Podejmowane działania zapobiegawcze związane z kontrolą jakości chłodziwa w konsekwencji prowadzą do wzrostu bezpieczeństwa pracy reaktora.

W ramach zadania badawczego nr 8 realizowane były cztery cele szczegółowe:

- 1) Ocena szczelności prętów paliwowych na podstawie analizy produktów rozszczepienia w paliwie.
- 2) Ocena możliwości zmniejszenia dawki zagrażającej personelowi w wyniku korozji materiałów obiegu pierwotnego.
- 3) Ocena efektywności dekontaminacji urządzeń obiegu pierwotnego.
- 4) Ocena efektywności wymiennicy jonowych do oczyszczania wody chłodzącej.

Metody radiometryczne są najczęściej pracochłonne i czasochłonne, a procedury analityczne wymagają długiego przygotowania próbek, zastosowania szeregu rozdzielań radiochemicznych i długiego czasu pomiaru. ICP-MS jest metodą uznawaną za jedną z najnowocześniejszych technik analizy śladowej. Wymaga ona znacznie mniej operacji chemicznych; jest mniej czasochłonna; zapewnia pomiar wielopierwiastkowy; dodatkowo charakteryzuje się m.in. szerokim liniowym zakresem oznaczeń, niskimi granicami wykrywalności, wysoką selektywnością i precyzją pomiarów. Bardzo istotną zaletą tej metody jest możliwość oznaczania składu izotopowego danej próbki.

Opracowane w ramach niniejszego zadania procedury analityczne obejmują etap załadowania oraz selektywnego wydzielania  $^{90}\text{Sr}$  i  $^{99}\text{Tc}$ . Zbadano także możliwości występowania interferencji spektralnych i sposoby ich eliminacji. Ponadto przeprowadzono walidację opracowanych metod. Do selektywnego wydzielenia  $^{90}\text{Sr}$  wytypowano komercyjnie dostępne sorbenty Sr-Resin oraz Chelex 100. Jak wynika z otrzymanych danych, zarówno Y, jak i Zr (główne jony interferujące o masie 90) nie są zatrzymywane na Sr-Resin. Nie jest zatrzymywany również kwas borowy, którego stężenie dochodzi do 12 g/l. Podobne rezultaty uzyskano dla Chelexu 100. Wykazano, że jednym ze sposobów na eliminację wpływu jonów izobarycznych  $^{90}\text{Zr}$  i  $^{90}\text{Sr}$  jest pomiar przy małej mocy plazmy. Im niższa moc plazmy, tym mniejsza wydajność jonizacji pierwiastków o wyższej pierwszej energii jonizacji. Dla niskiej mocy plazmy (np. 600 W) wydajność tworzenia się jonów  $\text{Sr}^+$  będzie znacznie wyższa niż  $\text{Y}^+$  i  $\text{Zr}^+$ . Natomiast dla  $^{99}\text{Tc}$  najbardziej korzystne do wydzielania i załadowania okazały się silnie zasadowe aniony z czwartorzędowymi grupami amoniowymi (TEVA Resin oraz Dowex 1X4). Wykazują one najwyższą pojemność sorpcyjną, a ponadto desorpcja ze złoża przebiega szybko oraz w pełni ilościowo. Podjęte zostały także próby opracowania układów przepływowych do oznaczania wybranych radionuklidów ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{241}\text{Am}$  i  $^{239+240}\text{Pu}$ ) w wodzie reaktorowej z detekcją ICP-MS oraz radiometryczną. Skonstruowane układy pomiarowe wymagają znacznie mniejszej objętości próbki i odczynników niż metody konwencjonalne, a ponadto znacznie zmniejszają ryzyko narażenia operatora na promieniowanie. W przypadku nieszczelności prętów paliwowych jako pierwsze pojawiają się radioaktywne produkty gazowe. W ramach realizacji zadania skonstruowano 2 linie badawcze: próżniową oraz pomiarową z kolumną adsorpcyjną i nawilżającą do adsorpcji  $^{133}\text{Xe}$ . Otrzymane wyniki mogą posłużyć do opracowania technologicznej linii pomiarowej do detekcji radioizotopów gazów szlachetnych jako indykatorów szczelności prętów paliwowych.

Opracowano szereg procedur analitycznych z zastosowaniem m.in. chromatografii jonowej, atomowej spektrometrii absorpcyjnej czy ICP-MS do oznaczania wybranych produktów korozji. Wiedza o rzeczywistym stężeniu produktów korozji dostarcza informacji o stopniu zużycia materiałów konstrukcyjnych, jak i zagrożeniu radiacyjnym dla personelu reaktora. Do selektywnego wydzielenia wybranych metali przejściowych (m.in. Co), oddzielenia ich od

boru i 25-krotnego zateżenia najlepszy okazał się jonit Chelex 100. Jednym z rodzajów korozji jakiej ulegają elementy obiegu pierwotnego jest korozja wodorowa. W jednym z etapów badawczych przeprowadzono odpowiednią modyfikację stopu cyrkonu Zirkaloy, która umożliwiła wychodzenie wodoru z membrany i jego elektrochemiczną detekcję. Dopasowując do krzywej doświadczalnej odpowiednie równanie, opisujące przenikanie wodoru kontrolowane szybkością jego dyfuzji w membranie, otrzymano efektywny współczynnik dyfuzji wodoru  $D_H = 1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . O ile nam wiadomo, jest to pierwsza udana próba określenia współczynnika dyfuzji wodoru w cyrkonie w temperaturze pokojowej. Równolegle podjęto także prace nad syntezą nowych bimetalicznych (Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizatorów reakcji rekombinacji wodoru. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że w warunkach suchych aktywność tańszych katalizatorów bimetalicznych jest porównywalna do aktywności katalizatora platynowego, a w warunkach mokrych jest nawet wyższa. Dokonano także przeglądu dostępnej literatury poświęconej nowoczesnym materiałom o niskiej aktywacji jako potencjalnym kandydatom na elementy i podzespoły obiegu pierwotnego reaktorów ciśnieniowych lekkowodnych. Na tej podstawie dokonano krytycznej oceny możliwości zmniejszenia poziomu aktywacji materiałów konstrukcyjnych elementów obiegu pierwotnego poprzez ich zastąpienie nowoczesnymi materiałami.

Odrębną grupę problemów badawczych stanowiło opracowanie nowych i ulepszenie istniejących technologii oczyszczania zarówno płynów dekontaminacyjnych stosowanych do oczyszczania elementów obiegu pierwotnego, jak i wody ze wstępnych przechowalników wypalonego paliwa. Przeprowadzone prace wykazały, że do oczyszczania płynów po dekontaminacji bardzo dobrze nadają się sorbenty w postaci nanorurek TiO<sub>2</sub>. Badania przeprowadzone w układzie nanofiltracyjnym potwierdziły zasadność wykorzystania podobnych układów w procesach oczyszczania większych objętości zanieczyszczonych roztworów. Opracowano warunki prowadzenia procesu, w których uzyskano trwałą immobilizację radioaktywnych zanieczyszczeń poprzez przekształcenie sorbentu wraz z radionuklidem w trwałą ceramikę. Opracowano także metodę syntezy dwóch rodzajów wymiennicy jonowych doskonale nadających się do wiązania radionuklidów obecnych w wodzie obiegu pierwotnego reaktora i wstępnych przechowalników wypalonego paliwa. Pierwszy wymiennicz jonowy jest nanokompozytem na bazie krzemionki modyfikowanej heksacyjanożelazianem potasowo-niklowym i etanoloaminą. Drugi wymiennicz typu „core@shell” o składzie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@K<sub>2</sub>CoFe(CN)<sub>6</sub>, w postaci bardzo drobnych cząstek, ma dużą powierzchnią właściwą i właściwości magnetyczne ułatwiające jego separację z roztworu. Otrzymane materiały charakteryzują się dużą selektywnością względem jonów cezu, a nanokompozytowy wymiennicz na bazie krzemionki wykazuje selektywność również względem jonów kobaltu i strontu. Podjęta została także próba opracowania technologii produkcji sorbentów, które można by zastosować do oczyszczania dużych ilości wody, w tym wody morskiej, przede wszystkim z <sup>137</sup>Cs w sytuacji awarii elektrowni jądrowej. Bardzo dobre wyniki uzyskano dla nowego sorbentu otrzymanego przez polikondensację sulfonowanej rezorcyny i formaldehydu. Wykonano też szereg eksperymentów, stosując technikę EPR (electron paramagnetic resonance), w celu doboru odpowiedniego wymiennicza jonowego do oczyszczania wody reaktorowej z obecnych w niej radionuklidów, tak aby proces sorpcji był jak najbardziej efektywny, a układ sorbent-radionuklid stabilny.

Nieocenioną wartością dodaną wynikającą z realizacji niniejszego zadania badawczego jest stworzenie interdyscyplinarnego zespołu młodych naukowców z różnych ośrodków badawczych, którzy będą merytorycznym zapleczem dla powstającego w Polsce programu budowy elektrowni jądrowej.

Prezentowana monografia zawiera szczegółowe wyniki i rezultaty uzyskane w każdym z 10 etapów realizowanych w ramach zadania badawczego nr 8.

*Dr Anna Bojanowska-Czajka*