

**ANALIZA PROCESÓW GENERACJI WODORU  
W REAKTORZE JĄDROWYM  
W TRAKCIE NORMALNEJ EKSPLOATACJI  
I W SYTUACJACH AWARYJNYCH  
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**

prof. dr hab. inż. Jacek Michalik  
dr Rafał Kocia

## **Redakcja techniczna i skład**

mgr Ewa Godlewska-Para

## **Projekt okładki**

Sylwester Wojtas

Instytucje realizujące zadanie nr 7 „Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych 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



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN



Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej



Politechnika Śląska, Instytut Techniki Ciepłej

© Copyright by Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2015

ISBN 978-83-933935-5-8

# SPIS TREŚCI

<b>PRZEDMOWA</b>	5
<b>Rozdział 1</b> <b>BADANIE WPLYWU OBECNOŚCI TLENKU CYRKONU ORAZ TLENKÓW METALI WCHODZĄCYCH W SKŁAD STOPU CYRKONOWEGO NA WYDAJNOŚĆ WODORU CZĄSTECZKOWEGO W OBECNOŚCI TYPOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ W CHŁODZIWIE (WODZIE) REAKTORA</b> <i>Konrad Skotnicki, Monika Celuch, Agnieszka Masłowska, Joanna Kisala, Dariusz Pogocki, Krzysztof Bobrowski</i>	9
<b>Rozdział 2</b> <b>BADANIE ODDZIAŁYWANIA DODATKÓW W CHŁODZIWIE REAKTORA (WODZIE) I ICH WPLYWU NA ZMIANĘ WYDAJNOŚCI WODORU W REAKCJACH RADIOLIZY WODY</b> <i>Grażyna Strzelczak, Jarosław Sadło, Marcin Sterniczuk</i>	19
<b>Rozdział 3</b> <b>OCENA WPLYWU UTLENIANIA WODY W REAKCJI Z GENEROWANYM RADIACYJNIE ATOMEM H NA STEŻENIE WODORU W CHŁODZIWIE WODNYCH REAKTORÓW JĄDROWYCH</b> <i>Dorota Światła-Wójcik, Łukasz Kaźmierczak, Joanna Szala-Bilnik</i>	31
<b>Rozdział 4</b> <b>CHEMIA RADIACYJNA CHŁODZIWA REAKTORÓW JĄDROWYCH LWR. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA WODĘ ORAZ UKŁADY WODNE W WARUNKACH AWARYJNYCH</b> <i>Tomasz Szreder, Stanisław Warchoł</i>	43
<b>Rozdział 5</b> <b>ANALIZA MECHANIZMÓW TWORZENIA SIĘ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TLENKOWYCH POWSTAJĄCYCH W WYNIKU ROZKŁADU WODY NA POWIERZCHNI KOSZULEK CYRKONOWYCH ORAZ ZBADANIE WPLYWU MODYFIKACJI STRUKTURY WARSTWY WIERZCHNIEJ KOSZULEK NA PROCESY GENERACJI WODORU</b> <i>Wojciech Starosta, Marek Barlak, Marek Buczkowski, Anna Kosińska, Bożena Sartowska, Lech Waliś, Tomasz Janiak</i>	55
<b>Rozdział 6</b> <b>PROJEKTOWANIE KATALIZATORÓW DO REKOMBINACJI WODORU I TLENU POD KĄTEM KONTROLI ICH AKTYWNOŚCI JAKO CZYNNIKA O KRYTYCZNYM ZNACZENIU DLA BEZPIECZEŃSTWA PRACY REKOMBINATORÓW W INSTALACJACH NUKLEARNYCH</b> <i>Elżbieta Bielańska, Alicja Drelinkiewicz, Roman Dula, Ryszard Grabowski, Robert Kosydar, Erwin Lalik, Tadeusz Machej, Leszek Matachowski, Paweł Nowak, Aleksandra Pacuła, Wojciech Rojek, Ewa Serwicka-Bahranowska, Renata Tokarz-Sobieraj, Małgorzata Witko</i>	73

<b>Rozdział 7</b> <b>MODELOWANIE DZIAŁANIA PASYWNEGO AUTOKATALITYCZNEGO</b> <b>REKOMBINATORA WODORU ORAZ CYRKULACJI GAZU W OBUDOWIE</b> <b>BEZPIECZEŃSTWA REAKTORA JĄDROWEGO PRZY UŻYCIU</b> <b>METOD CFD</b> <i>Antoni Rozeń</i>	93
<b>Rozdział 8</b> <b>UKŁADY MIESZANIA, WENTYLACJI I KONTROLI ORAZ AKTYWNE</b> <b>I PASYWNE URZĄDZENIA PRZEZNACZONE DO USUWANIA WODORU</b> <b>W OBSZARZE OBUDOWY BEZPIECZEŃSTWA, EMITOWANEGO</b> <b>W TRAKCIE AWARII REAKTORA JĄDROWEGO</b> <i>Zbigniew Zimek</i>	119
<b>Rozdział 9</b> <b>ANALIZA STOSOWANYCH TECHNIK USUWANIA WODORU</b> <b>Z OBUDOWY BEZPIECZEŃSTWA REAKTORA W WARUNKACH</b> <b>AWARII LOCA I ANALIZA MOŻLIWOŚCI OPTYMALIZACJI</b> <b>KONFIGURACJI UKŁADU REKOMBINATORÓW H<sub>2</sub></b> <i>Jan Składzień, Tomasz Bury, Adam Fic, Magdalena Orszulik, Marcin Mazur</i>	143

# PRZEDMOWA

Analiza najważniejszych wypadków w elektrowniach jądrowych wskazuje, że ograniczenie powstawania wodoru w rdzeniu reaktora w czasie awarii systemu chłodzenia oraz efektywne działanie systemów usuwania wodoru z obudowy reaktora mają kluczowe znaczenie dla ograniczenia skutków awarii. W trakcie normalnej eksploatacji woda reaktorowa jest poddawana działaniu strumienia neutronów o energii ok. 2 MeV, dominujących w procesie rozszczepienia jąder uranu U-235, oraz promieniowania gamma. Skutkiem ekspozycji na wysokoenergetyczne promieniowanie jest radioliza wody prowadząca, między innymi, do generacji cząsteczkowego wodoru. Podczas awarii systemu chłodzenia następuje gwałtowny wzrost temperatury rdzenia. W temperaturach powyżej 800°C głównym źródłem wodoru jest termokatalityczny rozkład cząsteczek wody na powierzchni koszulek paliwowych ze stopu cyrkonu (tzw. Zircaloy). W wyniku rozszczelnienia obiegu pierwotnego typu LOCA (loss-of-coolant accident) wodór przedostaje się do obudowy, stwarzając zagrożenie detonacją.

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) uczestniczy od 2011 r. w realizacji strategicznego projektu badawczego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”, który został ustanowiony jako wsparcie dla zaplecza naukowego atomistyki w ramach działań związanych z programem rozwoju energetyki jądrowej w Polsce. W zadaniu badawczym nr 7 tego projektu „Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego” uczestniczyły cztery wymienione niżej jednostki zewnętrzne, tzw. członkowie sieci naukowej, oraz IChTJ jako lider:

- Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej,
- Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie,
- Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej,
- Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej.

Zadanie obejmowało cztery cele szczegółowe realizowane w dziewięciu etapach badawczych (tabela 1).

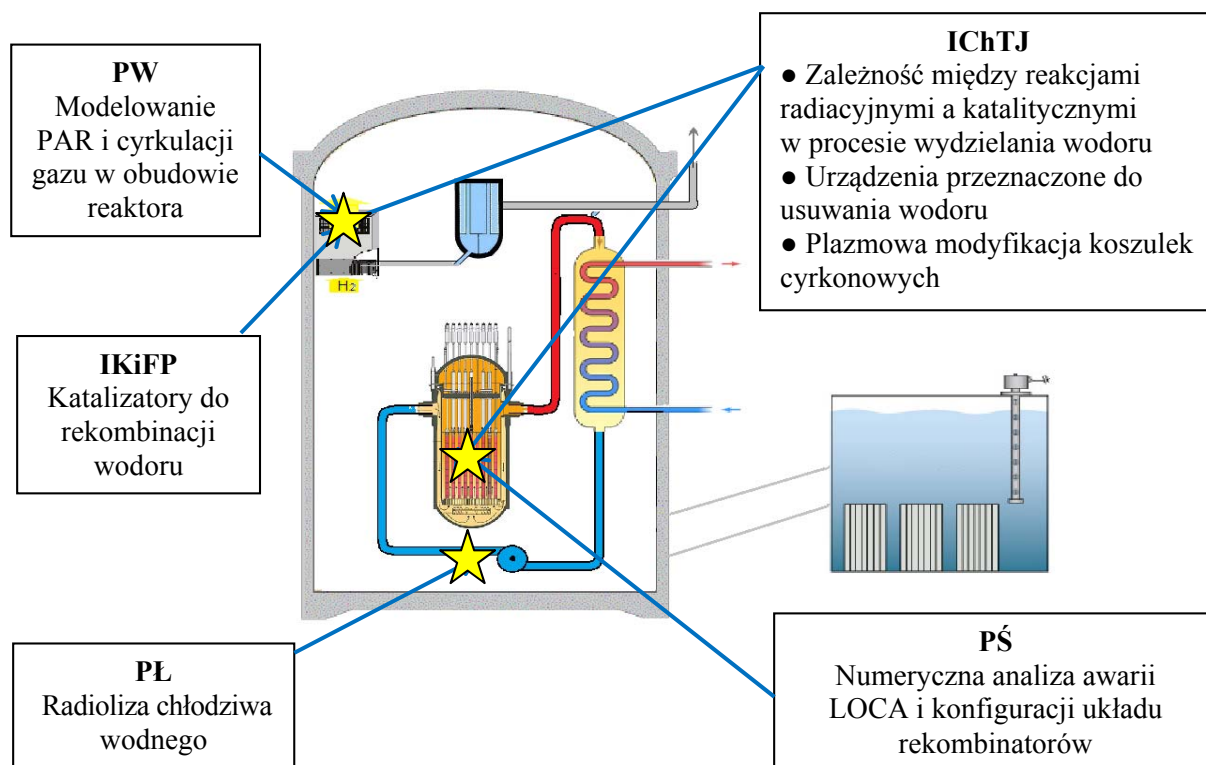
Na rys.1 zaznaczono schematycznie elementy konstrukcji reaktora oraz urządzenia pomocnicze badane w ramach zadania badawczego nr 7. W zadaniu tym podjęto próbę kompleksowej analizy zagadnień związanych z powstawaniem wodoru w wodzie chłodzącego oraz usuwaniem go z obudowy bezpieczeństwa. Analiza ta obejmowała zarówno rozpoznanie reakcji radiacyjnych, jak i procesów katalitycznych prowadzących do rozkładu wody chłodzącej w aktualnie pracujących reaktorach wodno-ciśnieniowych (PWR), a także ocenę nowych rozwiązań technologicznych, które mogą wyraźnie ograniczyć gromadzenie się wodoru w obudowie reaktora w sytuacjach awaryjnych.

W badaniach radiacyjnych skoncentrowano się na określeniu wpływu temperatury i zanieczyszczeń tlenkami metali w wodzie chłodzącej na wydajność chemoradiacyjną cząsteczkowego wodoru. Wykonane badania potwierdziły gwałtowny wzrost szybkości utleniania wody atomem  $H^\bullet$  wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze pracy chłodziwa wodnych reaktorów jądrowych ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) reakcja ta staje się istotnym źródłem wodoru i korozjogennego rodnika  $\bullet\text{OH}$ . Opracowana w ramach projektu hybrydowa metoda symulacji radiolizy wody reaktorowej umożliwia ocenę wpływu reakcji generowanego radiacyjnie atomu  $H^\bullet$  z wodą na stężenie wodoru w chłodziwie w zależności od składu i natężenia promieniowania jonizującego. Perspektywicznie metoda hybrydowa może zostać wykorzystana do symulacji chemii radiacyjnej chłodziwa, a w szczególności do prognozowania CHC (critical hydrogen concentration), analizy wpływu pH i domieszek na stężenie wodoru w chłodziwie.

Badania radiolizy wody w obecności zawiesin nanocząstek  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pozwoliły ocenić wpływ stężenia i wielkości nanocząstek, pH roztworu oraz mocy dawki promienio-

Tabela 1. Realizacja zadania badawczego nr 7 z podziałem na cele i etapy (\* 1 – badania podstawowe, 2 – badania przemysłowe, 3 – prace rozwojowe).

Kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Jacek Michalik Sekretarz projektu: dr Rafał Kocia				
Cel szczegółowy	Etap	Tytuł etapu	Rodzaj badań*	Odpowiedzialny
Nr 1 Opis procesów radiacyjnego i katalitycznego rozkładu chłodziwa (wody) prowadzącego do wydzielania wodoru	1	Badanie wpływu obecności tlenku cyrkonu oraz tlenków metali wchodzących w skład stopu cyrkonowego na wydajność wodoru cząsteczkowego w obecności typowych zanieczyszczeń w chłodziwie (wodzie) reaktora	1	prof. dr hab. Krzysztof Bobrowski
	2	Badanie oddziaływania dodatków w chłodziwie reaktora (wodzie) i ich wpływu na zmianę wydajności wodoru w reakcjach radiolizy wody	1	dr Grażyna Strzelczak
	3	Ocena wpływu utleniania wody w reakcji z generowanym radiacyjnie atomem H na stężenie wodoru w chłodziwie wodnych reaktorów jądrowych	1	dr hab. inż. Dorota Światła-Wójcik, prof. nadzw. PŁ
Nr 2 Opis zjawisk dotyczących termiczno-katalitycznego i radiacyjnego rozkładu wody w przypadku awaryjnego chłodzenia stopionego paliwa jądrowego w rdzeniu reaktora i w łapaczu stopionego rdzenia	4	Chemia radiacyjna chłodziwa reaktorów jądrowych LWR. Oddziaływanie promieniowania jonizującego na wodę oraz układy wodne w warunkach awaryjnych	1	dr inż. Tomasz Szreder
Nr 3 Opracowanie katalizatorów dla rekombinacji wodoru i wykorzystanie numerycznych metod CFD do oceny cyrkulacji strumieni gazowych zawierających wodór	5	Analiza mechanizmów tworzenia się oraz właściwości warstw tlenkowych powstających w wyniku rozkładu wody na powierzchni koszulek cyrkonowych oraz zbadanie wpływu modyfikacji struktury warstwy wierzchniej koszulek na procesy generacji wodoru	2	dr Wojciech Starosta
	6	Projektowanie katalizatorów do rekombinacji wodoru i tlenu pod kątem kontroli ich aktywności jako czynnika o krytycznym znaczeniu dla bezpieczeństwa pracy rekombinatorów w instalacjach nuklearnych	1	prof. dr hab. Alicja Drelinkiewicz
	7	Modelowanie działania pasywnego autokatalitycznego rekombinatora wodoru oraz cyrkulacji gazu w obudowie bezpieczeństwa reaktora jądrowego przy użyciu metod CFD	2	dr hab. inż. Antoni Rozeń
Nr 4 Opis i ocena stosowanych technik usuwania wodoru z pomieszczenia reaktora	8	Układy mieszania, wentylacji i kontroli oraz aktywne i pasywne urządzenia przeznaczone do usuwania wodoru w obszarze obudowy bezpieczeństwa, emitowanego w trakcie awarii reaktora jądrowego	2	dr inż. Zbigniew Zimek
	9	Analiza stosownych technik usuwania wodoru z obudowy bezpieczeństwa reaktora w warunkach awarii LOCA i analiza możliwości optymalizacji konfiguracji układu rekombinatorów H <sub>2</sub>	3	prof. dr hab. inż. Jan Składzień



Rys.1. Schemat konstrukcji reaktora oraz urządzeń pomocniczych objętych badaniami w trakcie realizacji zadania badawczego nr 7.

wania na wydajność radiacyjną wodoru. Niezwykle obiecującym wynikiem jest znaczne obniżenie stężenia generowanego wodoru przez  $Nb_2O_5$ . Fakt ten powinien być uwzględniony przy projektowaniu nowych koszulek paliwowych.

W ramach zadania nr 7 prowadzono prace nad modyfikacją warstwy wierzchniej cyrkonu w koszulkach paliwowych poprzez implantację itru, aluminium i chromu przy zastosowaniu intensywnych wiązek plazmowo-jonowych. Tak zmodyfikowane podłoża wykazują zdecydowanie większą odporność na utlenianie. Najlepsze efekty uzyskano po wprowadzeniu do podłoża atomów glinu. Również pokrycie koszulek ze stopu cyrkonu Zircaloy warstwą chromu o grubości 2  $\mu m$  przy wykorzystaniu metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (physical vapour deposition – PVD) zwiększa ich odporność na utlenianie w temperaturach poniżej 1100°C.

Prace dotyczące rozprzestrzeniania się wodoru w obudowie reaktora lekkowodnego (LWR) w wyniku awarii LOCA prowadzono przy zastosowaniu metod obliczeniowych mechaniki płynów (computational fluid dynamics – CFD) – kod Ansys Fluent oraz systemowego kodu obliczeniowego HEPICAL, który powstał na potrzeby analizy bezpieczeństwa Elektrowni Jądrowej Żarnowiec.

Modelowanie CFD cyrkulacji gazu oraz procesów kondensacji pary wodnej wewnątrz instalacji TOSQAN przeznaczonej do badania procesów zachodzących w obudowie bezpieczeństwa reaktorów LWR wykazało dobrą zgodność obliczeń z wynikami doświadczalnymi. Kod HEPICAL zastosowano do symulacji awarii LOCA w reaktorach EPR i ABWR. Zmiany koncentracji wodoru w obudowie bezpieczeństwa wskazują na przekroczenie granicy zapłonu wodoru (4%) po około pół godziny od momentu wystąpienia rozszczelnienia. Wyniki wskazują również na możliwość istotnego obniżenia ilości gazowego wodoru w obudowie, w której zainstalowano pasywne autokatalityczne rekombinatory wodoru (passive autocatalytic recombiner – PAR).

Przebieg procesów wewnątrz PAR modelowano również przy użyciu kodu Ansys Fluent, uzyskując dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Zaproponowano mechanistyczny mo-

del PAR umożliwiające przeprowadzenie szybkich obliczeń inżynierskich, które mogą być implementowane do głównego kodu pakietu Ansys Fluent.

Opracowano nowe katalizatory dla PAR wykazujące aktywność już przy niskim stężeniu wodoru i niski stopień dezaktywacji pod wpływem wody. Katalizatory te zawierają nano-cząstki bimetaliczne Pd-Pt i Pd-Au osadzone na nośnikach SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dokonano szczegółowej analizy urządzeń i instalacji w obszarze obudowy bezpieczeństwa i pomieszczeń towarzyszących, takich jak: układy monitorowania wodoru, układy mieszania i wentylacji oraz aktywne i pasywne układy do usuwania wodoru. Na podstawie raportu The Natural Resources Defense Council (NRDC) przedstawiono zalecenia mające na celu ograniczenie ryzyka eksplozji wodoru w wyniku poważnej awarii systemu chłodzenia w elektrowni jądrowej.

Wyniki uzyskane w trakcie realizacji zadania badawczego nr 7 mogą być wykorzystywane przez organy administracji państwowej odpowiedzialne za bezpieczeństwo jądrowe, przede wszystkim Państwową Agencję Atomistyki (PAA), oraz inwestora pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce – Polską Grupę Energetyczną (PGE). W szczególności dotyczy to stosowania testowanych w ramach zadania kodów obliczeniowych do analizy gromadzenia się wodoru w obudowie bezpieczeństwa konkretnego reaktora oraz efektywności jego usuwania w warunkach awarii LOCA. Istnieje również możliwość wykorzystania rezultatów badań nad nowymi katalizatorami do rekombinacji wodoru przez krajowych producentów PAR.

Doświadczenie zdobyte przez realizatorów prac nad termolizą i radiolizą wody w temperaturach powyżej 800°C w obecności produktów korozji obiegu pierwotnego stwarza możliwość aktywnego włączenia się polskich naukowców w zagraniczne programy badawcze dotyczące zwiększenia bezpieczeństwa reaktorów jądrowych. Doświadczenie to jest szczególnie cenne dla licznej grupy młodych naukowców biorącej udział w badaniach. Ci młodzi badacze, najczęściej uczestnicy studiów doktoranckich, którzy prowadzili poszczególne eksperymenty, a jednocześnie w trakcie wykładów i warsztatów naukowych zdobywali szeroką wiedzę z zakresu atomistyki, w przyszłości będą stanowili kadry dla polskiej energetyki jądrowej.

*Prof. dr hab. inż. Jacek Michalik*