

# PRACE NAD PALIWEM DO HTGR PROWADZONE W IBJ/ICHTJ

## Work on HTGR fuel carried out at INR/INCT

Andrzej Nowicki, Agnieszka Miśkiewicz, Katarzyna Kiegiel,  
Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz

**Streszczenie:** W ramach planowanego w latach 50. XX wieku programu pokojowego wykorzystania energii atomowej w Polsce ośrodek żerański IBJ miał zająć się zagadnieniami zaopatrzenia w paliwo planowanych do budowy reaktorów jądrowych. IBJ-Żerań prowadził m.in. badania nad metodami ekstrakcji uranu z ubogich rud uranowych i otrzymywania z nich ditlenku uranu. Równocześnie na Żeraniu pracowano nad metodami wytwarzania powłok węglowych na ziarnach sferycznych z tlenku glinu, co mogło stanowić wstęp do produkcji paliwa do reaktorów wysokotemperaturowych, tzw. TRISO. Koncepcję wytwarzania tego paliwa, rozwijaną w latach 60. ubiegłego wieku, zarzucono w późniejszym czasie. Na nowo odżyła ona na początku wieku XXI, a w ostatnim czasie uzyskała praktyczny wymiar w postaci projektu Gospostrateg i pomysłu budowy reaktora eksperymentalnego HTR w Świerku.

**Abstract:** As part of the program for the peaceful use of atomic energy in Poland planned in the 1950s, the Żerań IBJ center was to deal with the issue of fuel supply for the planned construction of nuclear reactors. IBJ-Żerań ran, among others, research on methods of extracting uranium from poor uranium ores and obtaining uranium dioxide from them. At the same time, Żerań was working on methods of producing carbon coatings on spherical grains made of aluminum oxide, which could be an introduction to the production of fuel for high-temperature reactors, the so-called TRISO. The concept of producing this fuel, developed in the 1960s, was later abandoned. It was revived at the beginning of the 21st century, and recently gained a practical dimension in the form of the Gospostrateg project and the idea of building an experimental HTR reactor in Świerk.

**Słowa kluczowe:** Paliwo TRISO, pirografit, reaktor wysokotemperaturowy

**Keywords:** TRISO fuel, pyrographite, high-temperature reactor

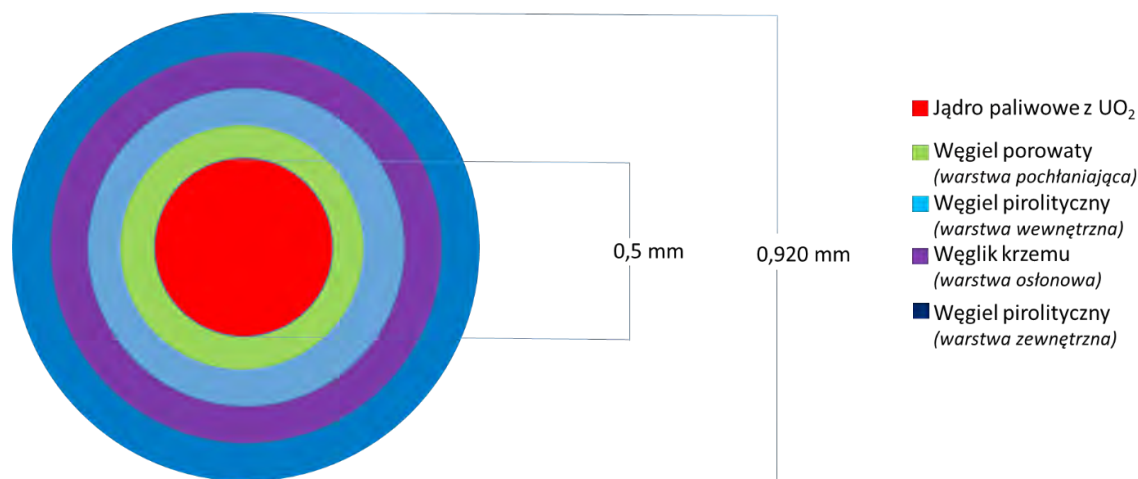
Żerańska filia Instytutu Badań Jądrowych – IBJ powstała, jako zaplecze ośrodka w Świerku specjalizujące się w chemii jądrowej i radiobiologii. W ramach szeroko planowanego w latach 50. ubiegłego wieku programu pokojowego wykorzystania energii atomowej w Polsce, to ośrodek żerański miał stanowić wsparcie naukowe pracujące nad zagadnieniami zaopatrzenia w paliwo planowanych do budowy reaktorów, z wyłączeniem etapu wzbogacania uranu w izotop U-235. Dodatkowo planowano w tym czasie wykorzystać technologie wydzielania plutonu reaktorowego z wypalonego paliwa w końcowym etapie cyklu paliwowego. Wszystkie te plany bazowały na niewielkich, ubogich złożach uranu znajdujących się na Dolnym Śląsku. Pierwsze prace nad wydzielaniem uranu z ubogich, krajowych rud metodą kwaśnej i zasadowej ekstrakcji prowadzono w IBJ metodami chałupniczymi, jeszcze przed ukończeniem budowy najstarszych budynków na Żeraniu [1]. Ośrodek opracował technologię ekstrakcji uranu z ubogich rud, wytwarzania koncentratu, wytrącania diuranianu amonowego oraz jego przeróbkę na polikrystaliczny ditlenek  $UO_2$ , poprzez termiczną redukcję wyższych tlenków wodorem. Badano też proces prasowania  $UO_2$  i jego spiekania do postaci typowej pastylki paliwa reaktorowego, gotowej do umieszczenia w koszulce pręta paliwowego [2, 3]. Zbadano dokładnie zarówno

parametry procesu spiekania, jak i właściwości otrzymanych pastylek, w tym ich gęstość, porowatość, wytrzymałość na ścislenie i rozszerzalność termiczną. Prowadzono również prace nad otrzymywaniem i przetapianiem metalicznego uranu z wykorzystaniem redukcji  $UF_4$  metalicznym wapniem. Niejako „sztuką dla sztuki” było otrzymanie niewielkich partii  $UF_6$  i jego hydroliza. Jednocześnie prowadzone były badania nad wytwarzaniem powłok węglowych o różnej strukturze na modelowych sferycznych ziarnach  $Al_2O_3$ , co wskazywało na zainteresowanie naukowców IBJ metodami wytwarzania paliwa do reaktorów wysokotemperaturowych, tzw. TRISO (TRiple coated ISOtropic).

Wysokotemperaturowy reaktor chłodzony gazem (HTGR) jest przedmiotem intensywnych studiów prowadzonych obecnie przez wiele ośrodków na świecie. Warto jednak zauważyć, że koncepcja prac nad paliwem do reaktorów wysokotemperaturowych pojawiła się w IBJ w już latach 60. ubiegłego wieku [4].

### Paliwo TRISO

Podstawowym elementem paliwa TRISO jest kulka spieku  $UO_2$ , pokryta koncentrycznie kilkoma warstwami trzech różnych materiałów (rys. 1). Są to: porowaty grafit, pirolityczny grafit (pirografit) tworzący monoli-



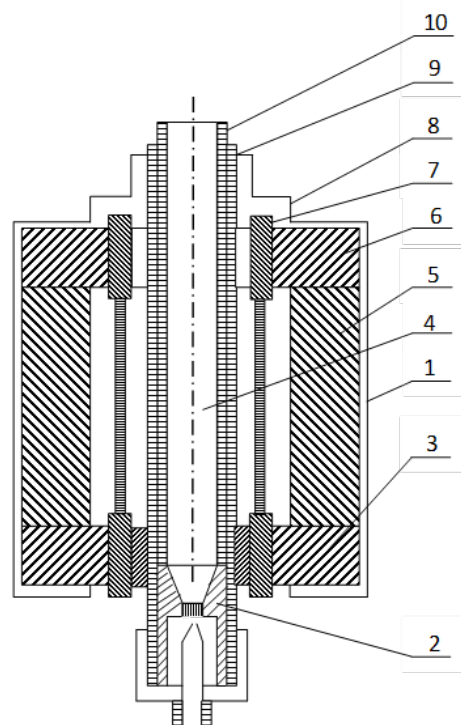
Rys. 1. Podstawowy element paliwa TRISO  
Fig. 1. The basic element of TRISO fuel

tyczne szczelne powłoki oraz węgiel krzemu SiC, w postaci warstwy polikrystalicznej.

Laboratoryjne prace żerańskiego ośrodka IBJ koncentrowały się na wytwarzaniu powłok węglowych o różnej strukturze, na modelowych, sferycznych ziarnach  $Al_2O_3$ . Do badań zaprojektowano i wykonano niewielki piecyk z w pełni grafitową komorą roboczą, pracujący ze złożem fluidalnym w temperaturze do  $1900^\circ C$ , pokazany na rys. 2 [5-7].

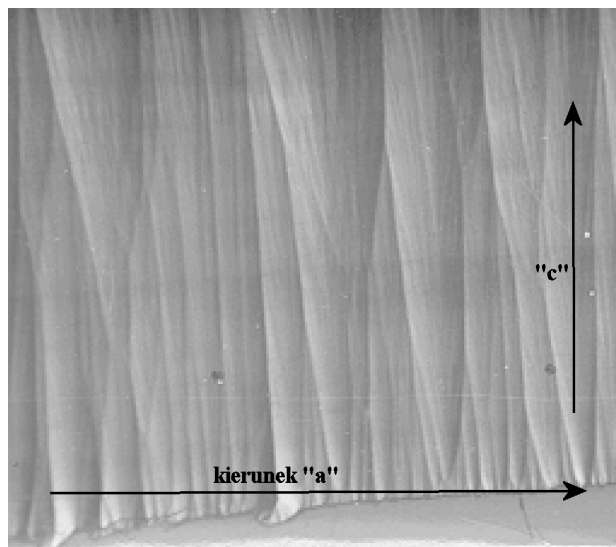
Strefę pirolizy stanowiła grafitowa rura 10 umieszczona wewnątrz grafitowej rury osłonowej 9. Rura 10 musiała być często wymieniana, gdyż pokrywała się pirografitem. Układ ogrzewany był grafitowym grzejnikiem 7, zasilanym z zasilaczy o dużej wydajności prądowej. Izolację przed stratami ciepła stanowiła luźno nasypana sadza w dodatkowych (niepokazanych na rysunku) osłonach grafitowych. Piec pracował pod ciśnieniem atmosferycznym. Gazem roboczym, czyli źródłem węgla, był argon nasycony parami benzenu. Sferyczne ziarna  $Al_2O_3$  umieszczane wewnątrz rury 10 przeprowadzano w stan fluidalny za pomocą argonu, którego przepływ był odpowiednio regulowany, ogrzewano do temperatury reakcji, zwykle  $1900^\circ C$ , a po ustabilizowaniu się warunków pracy, dołączano strumień par benzenu. Proces trwał kilka godzin, po jego zakończeniu układ chłodzono i odsiewano pokryte pirografitem ziarna ceramiki. Wyniki dokumentowano przyrostem masy próbki, fotografiami pokrytych ziaren oraz, po zatopieniu w żywicy epoksydowej, szlifami metalograficznymi przekrojów ziaren pozwalającymi oszacować średnią grubość warstwy pirografitu, jego jakość i mikrostrukturę (rys 3).

Po pomyślnym opanowaniu warunków prowadzenia procesu pokrywania ceramiki alundowej przeprowadzono kilka testów ze spiekami sferycznymi ziarnami  $UO_2$  [4, 8-11]. W warunkach laboratoryjnych było to spore wyzwanie ze względów radiacyjnych. Dodat-



Rys. 2. Piec wysokotemperaturowy: 1 – obudowa stalowa; 2 – dysza gazu nośnego i węglowodorowego; 3 – dolny wspornik grafitowy; 4 – strefa pirolizy; 5 – elementy dystansowe i izolacja z sadzy; 6 – górny wspornik grafitowy; 7 – rurowy grzejnik grafitowy; 8 – pokrywa mocująca komorę pirolizy; 9 – mocowanie grafitowej rury reakcyjnej; 10 – grafitowa rura do pirolizy gazu

Fig. 2. High-temperature furnace: 1 – steel casing; 2 – carrier gas and hydrocarbon nozzle; 3 – lower graphite support; 4 – pyrolysis zone; 5 – spacers and soot insulation; 6 – upper graphite support; 7 – tubular graphite heater; 8 – pyrolysis chamber cover; 9 – mounting of the graphite torque tube; 10 – graphite gas pyrolysis pipe

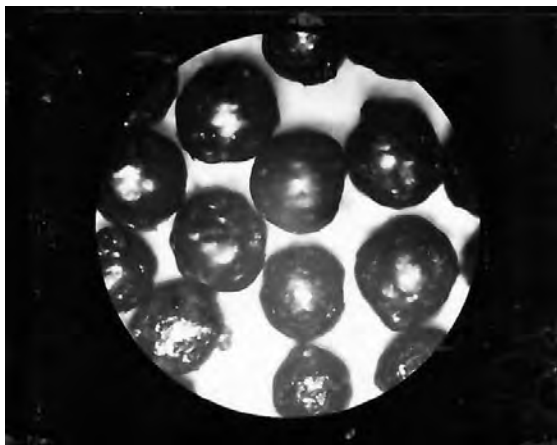


**Rys. 3.** Zgląd metalograficzny (w świetle spolaryzowanym) przekroju warstwy pirografitu na podłożu grafitowym (na dole, szara warstwa). Oś „c” krystalitów skierowana jest pionowo do góry, prostopadle do podłoża [13]

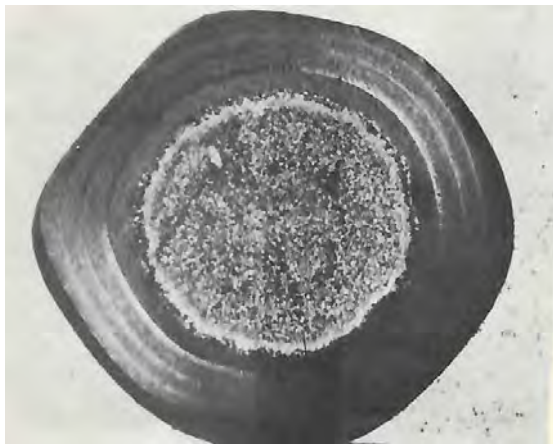
**Fig. 3.** Metallographic section (in polarized light) of a cross-section of a pyrographite layer on a graphite substrate (bottom, gray layer). The “c” axis of the crystallites is directed vertically upwards, perpendicular to the substrate [13]

kowo gęstość spieków  $UO_2$  jest ponad trzykrotnie większa od gęstości ceramiki alundowej, co nie pozostawało bez wpływu na stosowane ciśnienie i natężenie przepływu gazu nośnego. Wyniki tych testów były pozytywne – otrzymano sferyczne ziarna  $UO_2$  pokryte litą warstwą pirografitu o równomiernej grubości (rys. 4). Przebieg procesu był dokumentowany tak samo, jak opisano wyżej dla ceramiki alundowej. Szczególną uwagę poświęcano obszarowi na granicy faz obu materiałów, pod względem ścisłego przylegania warstwy węgla do ditlenku uranu. Poprzez zmianę czasu prowadzenia procesu ustalono średnią szybkość narastania warstwy pirografitu w funkcji temperatury i stężenia benzenu w gazie nośnym.

a)



b)



**Rys. 4.** Granulki paliwowe pokryte pirowęgłem. a) mikrozdjęcie, powiększenie 15x; b) zdjęcie szlifów metalograficznych [4]

**Fig. 4.** Pyrocarbon coated fuel pellets. a) microphoto, 15x magnification; b) photo of metallographic cuts [4]

W tamtych latach prace zostały przerwane, gdy wstrzymano realizację programu rozwoju energetyki jądrowej w Polsce. Jednak wykonane badania pokazały, że pirografit może mieć potencjalnie szerokie zastosowanie. W dzisiejszych czasach pirografit jest materiałem łatwo dostępnym, jednak 60 lat wcześniej sytuacja była znacząco inna. Zespół prowadzący te prace musiał wykazać się ogromną wiedzą, pomysłowością i umiejętnością zdobywania deficytowych wtedy materiałów i urządzeń. Prace nad pozaenergetycznymi zastosowaniami pirografitu przez ponad 15 lat były głównym przedmiotem badań Pracowni Metod Wysokotemperaturowych IBJ/ICHTJ [12-14]. W trakcie badań pojawiło się szereg zagadnień, o podstawowym znaczeniu dla wytwarzania paliwa TRISO. Dla ich zrozumienia, konieczny jest przynajmniej pobieżny opis struktury i właściwości pirografitu.

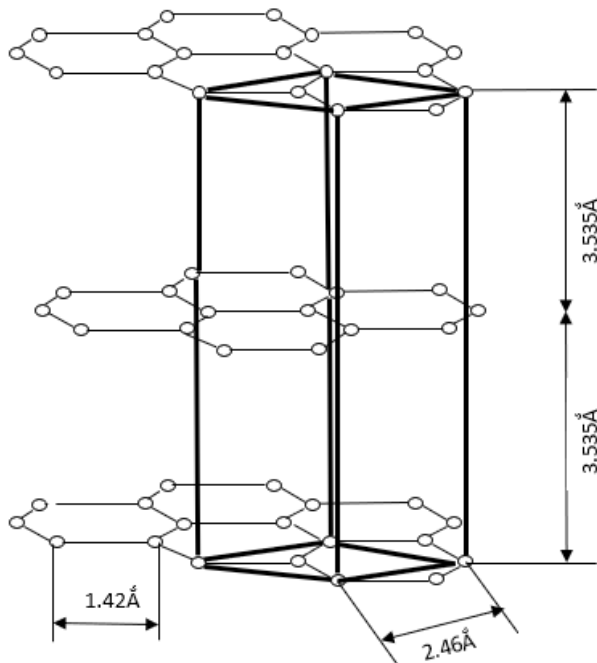
### Jak powstaje pirografit?

W gazowym układzie reakcyjnym, pod ciśnieniem 0,1 – 200 kPa, składającym się z prostych węglowodorów  $C_1 - C_8$ , wodoru i węgla (i ew. obojętnego gazu nośnego), w kontakcie ze stałą powierzchnią o temperaturze 800-2300°C, równowaga przesunięta jest w kierunku pierwiastkowego węgla, przy czym szybkość rozkładu węglowodorów jest rosnącą funkcją temperatury. Szczególnie przy niskich ciśnieniach cząstkowych węglowodorów węgiel powstający przez pirolizę ma tendencję do odkładania się na ogrzewanym podłożu w postaci powłok. Struktura tych warstw zależy od temperatury procesu i zmienia się od warstw o charakterze sadzy, przez amorficzne aglomeraty pierwiastkowego węgla o twardości 8-9 w skali Mohsa. Natomiast w temperaturach powyżej 1600°C węgiel podlega depozycji w coraz bardziej uporządkowanej strukturze, zbliżonej do heksagonalnej (6/mmm) struktury grafitu pokazanej na rys. 5. Struktura ta charakteryzuje się warstwowym ułożeniem atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$

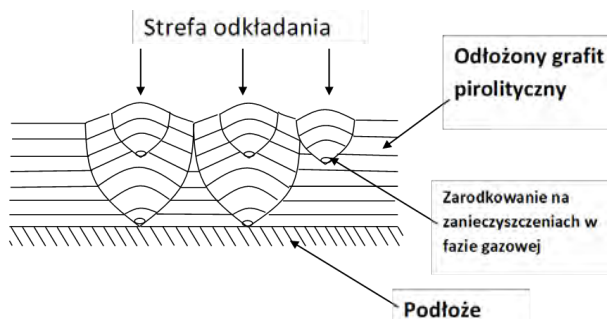
w formie sześciokątów, z płaszczyznami oddalonymi od siebie o  $3,353 \text{ \AA}$ , przesunięciem sąsiednich płaszczyzn o połowę przekątnej sześciokąta i brakiem wiązań chemicznych pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami.

Zaczątkiem wzrostu krystalitu jest zwykle jakieś zanieczyszczenie obecne w fazie gazowej. Krystality łączą się ściśle ze sobą, tworząc litą, szczelną powłokę, również na powierzchniach zakrzywionych (rys. 6).

Pirografit, w przeciwieństwie do polikrystalicznego grafitu, nie jest materiałem izotropowym. Jego struktura charakteryzuje się anizotropią właściwości mechanicznych, termicznych (przewodnictwo, rozszerzalność) i elektrycznych [15], co pokazano w Tabeli 1. Stanowiło to problem w rozważanych, jądrowych zastosowaniach pirografitu.



Rys. 5. Struktura krystalograficzna grafitu  
Fig. 5. Crystallographic structure of graphite



Rys. 6. Dendrytyczny wzrost krystalitów pirografitu na podłożu  
Fig. 6. Dendritic growth of pyrographite crystallites on a substrate

Tabela 1. Anizotropia właściwości elektrycznych i termicznych pirografitu  
Table. 1. Anisotropy of electrical and thermal properties of pyrographite

Właściwości	Jednostka	Pirografit		Współczynnik anizotropii
		oś "a" *)	oś "c" *)	
Rezystancja elektryczna właściwa	$\Omega \text{ m } 10^{-6}$	2-4	100-1000	50-500
Przewodnictwo cieplne	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	375-900	2 - 8	50 - 150

\*)Osie "a", "c" – zgodnie ze strukturą krystaliczną grafitu/pirografitu (rys. 3)

Zespół IBJ/ICH TJ obserwował, że przewodnictwo termiczne warstwy pirografitu, w kierunku od jądra  $\text{UO}_2$  do powierzchni ziarna jest niekorzystne i zbliżone do izolacji termicznej. Dodatkowo, powierzchnia wymiany ciepła po stronie  $\text{UO}_2$  (gorącej) jest czterokrotnie mniejsza niż powierzchnia wymiany ciepła na zewnątrz elementarnej kulki TRISO, co dodatkowo pogarsza warunki wymiany ciepła. Zagadnienie to było intensywnie badane, co jest udokumentowane w zestawieniach raportów z prac wykonywanych w tamtych latach. Stosowano wówczas modelowe warstwy i płytki pirografitu, które były otrzymywane w różnych warunkach przy zastosowaniu własnych rozwiązań i metod pomiaru parametrów mechanicznych, cieplnych i elektrycznych. Przykładowe wyroby wykonane w IBJ/ICH TJ pokazane są na rys. 7. Otrzymane w tych eksperymentach wyniki wykorzystano również w innych pracach, takich jak pirografitowa siatka sterująca do lamp elektronowych dużej mocy, kuwety do atomowej spektroskopii absorpcyjnej, czy pirografitowe materiały do celów medycznych [14]. Prace badawcze były prowadzone we współpracy z Wojskowym Instytutem Technicznym Uzbrojenia i miały charakter poufny (prace nieraportowane).

Podsumowując prowadzone w latach 60. i 70. w IBJ/ICH TJ badania należy stwierdzić, że dostarczyły one



Rys. 7. Wyroby z pirografitu i kształtki grafitowe pokryte pirografitem, wykonane w IBJ/ICH TJ

Fig. 7. Pyrographite products and graphite shapes covered with pyrographite, made in INR/INCT

szeregu cennych informacji dotyczących otrzymywania i zachowania się pirografitu. Materiał ten jest wykorzystywany w reaktorach wysokotemperaturowych, których koncepcja już w latach 70. ubiegłego wieku była rozważana w ośrodku jądrowym na Żeraniu, a prace nad wytwarzaniem prekursorów paliwa TRISO kontynuowane w kolejnych latach [16], ostatnio w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych GOSPOSTRATEG-HTR [17].

*dr Andrzej Nowicki,  
dr hab. Agnieszka Miśkiewicz,  
dr hab. Katarzyna Kiegiel,  
prof. dr hab. Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa*

#### Literatura:

- [1] Od Instytutu Badań Jądrowych do Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej. Kronika i wspomnienia 1955-2015 pod redakcją dr. inż. Lecha Walisia. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej Warszawa 2015.
- [2] Kalinowski, B. Mucha, F. Włodarski, R. Badania nad otrzymywaniem sferycznych ziaren dwuwęgla uranu z dwutlenku uranu, *Nukleonika* XI (5), 1966, 327-338.
- [3] Włodarski, R. Proces otrzymywania ceramicznego dwutlenku uranu z poliuranianu amonu zawierającego fluor w skali ¼ technicznej w procesie ciągłym, Raport Nr INR-1739/IV/C/B, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1977.
- [4] Kalinowski, B. Włodarski, R. Szterk, L. Badania nad wytwarzaniem powłok pirowęglowych na sferycznych ziarnach materiałów uranowych Opracowanie nr 85/Ch-IV/69, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1969.
- [5] Kalinowski, B. Włodarski, R. Piec wysokotemperaturowy z grafitowym, rurowym elementem grzejnym, Patent PRL 51059, 10.VI.1966.
- [6] Włodarski, R. Projekt wysokotemperaturowego pieca do pokrywania pirowęgłem ziarnistych materiałów w złożu fluidalnym, Opracowanie nr 67/IV/77, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1977.
- [7] Włodarski, R. Pierechod, Z. Montaż i uruchomienie pieca wysokotemperaturowego z przeprowadzeniem wstępnych doświadczeń nad pokrywaniem pirografitem sferycznych ziaren materiałów tlenkowych w fazie fluidalnej. Opracowanie nr 117/IV/77. Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1977.
- [8] Adamski, T. Mucha, P. Element paliwowy do reaktora jądrowego, Patent PRL 42859, 12.10.1959.
- [9] Adamski, T. Mucha, F. Coating of some materials with carbon by pyrolysis of hydrocarbons in a fluidized bed, *Nukleonika* (1961), VI (7-8), p. 467-474.
- [10] Włodarski, R. Pokrywanie sferycznych ziaren dwuwęgla uranu litą warstwą pirowęgla w fazie fluidalnej, Opracowanie nr 14/Ch-IV/69, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1969.
- [11] Kalinowski, B. Włodarski, R. Szterk, L. Studies on obtaining pyrocarbon coatings on spherical particles of uranium materials, Repor" P" No.1361/IV/C, (1972).
- [12] B. Kalinowski, W. Raabe, Badania wpływu warunków fizykochemicznych procesu pirolizy (temperatura, ciśnienie, stężenie gazowego substratu) na jakość otrzymywanej powłoki pirowęglowej, Opracowanie nr 75/Ch-IV/70, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1970.
- [13] Raabe, W. Kalinowski, B. Tulik, J. Cyranowicz, J. Otrzymywanie pirografitu i pirowęgla, Opracowanie nr 125/IV/76, Instytut Badań Jądrowych, Zakład Technologii Chemicznej, Warszawa, 1976.
- [14] Włodarski, R. Nowicki, A. Pękalska, L. Szczepankiewicz, C. Kuźnicki, R. Tulik, J. Kaczmarek, B. Sposób wytwarzania rurek pirografitowych, w tym jednostronnie zamkniętych oraz urządzenie do wytwarzania rurek pirografitowych, Patent 156772,30.04.1992, WUP 04/92.
- [15] Pacault A., Les Carbones, Masson et Cie, Paris, 1965.
- [16] Brykała, M. Deptuła, A. Rogowski, M. Łada, W. Olczak, T. Wawszczak, D. Smolinski, T. Wojtowicz, P. Modolo G. Synthesis of microspheres of triuranium octaoxide by simultaneous water and nitrate extraction from ascorbate-uranyl sols, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (1), 2014, 651-655.
- [17] Boettcher, A. Celińska, A. Frelek-Kozak, M. Migdał, M. Dąbrowski, M.P. Sęktas, P. Sidło, A. Zakrzewska-Kołtuniewicz, G. Wawszczak, D. Brykała, M. Kiegiel, K. Miśkiewicz, A. Fuks, L. Herdzik-Koniecko, I. Chajduk, E. Starosta, W. Smoliński, T. Rogowski, M. Pawelec, A. Projekt Gospostateg-HTR: rezultaty projektu, *Postępy Techniki Jądrowej* 66(1), 2023, 9-19.