

WIELKA CHEMIA ZASILANA ENERGIĄ JĄDROWĄ?

Zbigniew P. Zagórski

Celem poprzedniego artykułu pt.: Wielka chemia zasilana energią jądrową?, (PTJ v.54, z.2, s.10-24) była polemika z tezą, jakoby ciepło o wysokiej temperaturze wytwarzane w reaktorze wysokotemperaturowym chłodzonym helem mogłoby być wykorzystane do produkcji chemicznej różnego rodzaju, w szczególności związków organicznych, zwłaszcza paliw silnikowych na wielką skalę. Wykazano, że jest to nierealne i w okresie od ukazania się artykułu nie pojawił się w literaturze światowej żaden artykuł, który mógłby poprzeć tezę środowisk promujących budowanie reaktorów wysokotemperaturowych, dając uzasadnienie taniej produkcji chemicznej. Co więcej, pojawiały się nieuzasadnione głosy lobbystów, że reaktory wysokotemperaturowe mogłyby pomóc przerabiać biomasę albo odsalać wodę morską, co jest jeszcze trudniejsze do realizacji przez reaktor wysokotemperaturowy niż produkcja paliw płynnych.

Od czasu publikacji w PTJ nie ukazał się żaden materiał na ten temat z wyjątkiem prezentacji na 4th International Freiberg Conference on IGCC and XtL Technologies w Dreźnie (Niemcy) w maju 2010 r. napisanej przez panów D. Knoche i M. Esch pt.: „Nuclear options for process heat applications;” Prezentacja ta mogłaby być zignorowana, jednakże z uwagi na afiliację autorów Westinghouse Electric Company GmbH (zatrudnia 450 pracowników) warto podać szczegóły ze względu na wielce obiecujący tytuł. Przedsiębiorstwo przedstawia się jako następcę cytowanych w moim poprzednim artykule jednostek przemysłowych: BBC, Krupp i Hochtemperatur Reaktor Bau. Większa część z 28 stron prezentacji dotyczy części reaktorowej, dopiero w części przyszłościowej mówi się, bez szczegółów, że w następnej generacji reaktorów znajdzie się rafinowanie (?) petrochemikaliów w temperaturze 500°C, wytwarzanie nawozu sztucznego w tej samej temperaturze (bez objaśnień, rafinowanie plastyków (!) w temperaturze 720°C i produkcja wodoru w temperaturze 900°C. Pierwsze trzy pozycje są absolutnie tajemnicze i chyba nie formułował ich chemik. Nierealność produkcji wodoru udowodniłem w poprzednim artykule – gdyby to było możliwe, to istniałyby już wytwórnie wodoru z lustrami koncentrującymi promienie słoneczne. Nerozwiązalnym problemem jest rozdzielenie stechiometrycznej mieszaniny wodoru i tlenu z termolizy wody. Proponowany następnej

generacji reaktor wysokotemperaturowy (podobno na prośbę Departament of Energy w USA) miałby w 2013 r. uzyskać licencję na budowę i eksploatację, w 2017 r. miałaby rozpocząć się budowa, a w 2021 r. eksploatacja. Niewiele mówiące szkice bez objaśnień dotyczą nieznanej hydrogazyfikacji (*hydrogasification*) i gazyfikacji parowej (*steam gasification*) nie wiadomo czego. Jest rzeczą żenującą, że tak poważna firma jak Westinghouse, nawet w wersji niemieckiej szermuje fantazjami nie-naukowymi. W artykule recenzowanym i drukowanym prawdopodobnie nikt nie podpisałaby się, a materiał przeznaczony na konferencję może ukazać się w takiej formie, mimo że zawiera bezwartościowe, jeżeli chodzi o naukę, informacje pseudonaukowe.

W poprzednim artykule, przy omawianiu konstrukcji reaktora, zwrócono uwagę na niebezpieczeństwo zapłonu paliwa wykonanego w postaci grafitowych kul zawierających odpowiednio wzbogacony uran, w przypadku wtargnięcia powietrza do obiegu helowego. Wątpliwości co do możliwości zajścia takiego zdarzenia były wysuwane w poprzednim artykule, zresztą były też od czasu do czasu poruszane przez samych konstruktorów reaktorów wysokotemperaturowych. Sprawa jest na tyle ważna, że w październiku 2011 r. w czasopiśmie *Science and Technology of Nuclear Installations* został opublikowany artykuł Rainera Moormanna z FZJ (Forschung Zentrum Jülich – Centrum Badawcze Jülich, Niemcy – Instytut łańcucha jednostek Helmholtza, odpowiednik naszych JBR) pt.: „Phenomenology of graphite burning in air ingress accidents of HTRs”. Pojawienie się takiego opracowania dokonane przez autora aktywnie uczestniczącego w Niemczech w badaniach palności paliwa grafitowego było konieczne, bo naiwnością byłoby przypuszczać, że kule grafitowe o temperaturze do 1000°C będą tak długo bezpieczne, dopóki są otoczone helem, a nawet śladowe ilości powietrza, które znajdują się w obiegu nie spowodują, że natychmiast się zapalą.

Omawiając możliwość zapalenia się grafitu, należy pamiętać o dwóch wielkich awariach, w których grafit odgrywał kluczową rolę. Pierwsza z nich to pożar reaktora dla celów wojskowych w Windscale (obecna nazwa Sellafield, UK) w roku 1957. Reaktor produkował pluton-239 jakości „bombowej” (weapons grade), tryt (do bomb hybrydowych) i polon (zapalnik głowicy nuklearnej).

W reaktorze znajdowało się ok. 2000 ton grafitu, który w zasadzie znajdował się w temperaturze poniżej zapłonu w powietrzu, jednakże przegrzanie rdzenia doprowadziło do zapłonu elementów paliwowych (osadzonych w łatwopalnym stopie magnezowym) i grafitu. Zapłonowi sprzyjało wyzwolenie energii Wagnera w graficie, nagromadzonej w czasie napromieniowania w reaktorze. Pożar udało się ugasić przez zalanie wodą, ale dopiero po 30 godz., w czasie których do atmosfery przedostało się 740 TBq jodu-131. Incydent w Windscale spowodował podjęcie tematu palności grafitu w warunkach reaktorowych. Nie brano tego pod uwagę konstruując rosyjskie reaktory typu RBMK w Czarnobylu zbudowane z bloków grafitowych i chłodzone wodą. Ze znanych przyczyn grafit zaczął się tam palić przy obfitym dostępie powietrza. Uwolnienie radionuklidów do atmosfery było trzykrotnie większe niż w przypadku Windscale. Intensywny pożar oraz wiatry spowodowały skażenie olbrzymiego obszaru. Pożar udało się ugasić dopiero po 6 dniach. Według szacunków specjalistów tylko 15% rozproszonej aktywności było spowodowane wybuchem, a pozostałe (85%) pożarem grafitu.

Rola grafitu w reaktorach wysokotemperaturowych chłodzonych helem jest nieporównywalna z grafitem stosowanym jak reflektor w innych reaktorach, ale tym groźniejsza, skoro jest on integralną częścią paliwa. W tym wypadku odgrywają rolę nie tylko właściwości chemiczne grafitu, ile cały bilans temperaturowy paliwa i jego otoczenia. Głównym niebezpieczeństwem w warunkach reaktora wysokotemperaturowego jest podatność grafitu na utlenienie przy wysokiej temperaturze. Dostanie się powietrza i/lub pary wodnej do złoża kul paliwowych musi wywołać katastrofalny pożar. Nie widać sposobu uniknięcia takiej sytuacji, np. przez zamknięcie całości w szczelnej obudowie (*containment*), co między innymi spowodowało rezygnację z budowy południowo-afrykańskiego reaktora typu PBMR oraz chińskiego HTR-PM (informacja o zamknięciu projektów pochodzi ze wstępu do artykułu Moormana).

W tym względzie potrzebne są rozwiązania systemowe reaktora oraz konstrukcji paliwa, a kluczową rolę odegra w tym chemia w ogóle, a stosowana chemia fizyczna w szczególności oraz chemia radiacyjna ciała stałego oraz radiochemia.

Masywne utlenianie grafitu może następować już przez wtargnięcie powietrza do systemu reaktora wysokotemperaturowego. Jeden metr sześcienny (m^3) powietrza w warunkach standardowych może zgazować 0,1-0,2 kg grafitu, zależnie od tego, czy powstanie CO_2 czy CO. Typowa zawartość grafitu w rdzeniu reaktora HTR wynosi powyżej 100 ton. Dostęp powietrza możliwy jest poprzez nieszczelności w górnej lub dolnej części zbiornika reaktora lub przez nieszczelność w rurociągu doprowadzającym hel do urządzeń towarzyszących

(generatora pary, turbiny lub ewentualnych wymienników ciepła dla wykorzystana termicznego).

Najważniejsza reakcja utleniania grafitu ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) oraz poboczne ($2C + O_2 \rightarrow 2CO$ i $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$) są egzotermiczne (odpowiednio $\Delta H = -393, -221, -565$ kJ/mol), natomiast reakcja $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ jest endotermiczna (+172 kJ/mol).

Proces palenia się grafitu opisywany jest kinetyką reakcji pomiędzy fazą stałą, a gazową z występującymi zahamowaniami, co początkowo sugerowało, że blok grafitu powinien palić się powoli i z oporami. Przypuszczano nawet, że wysokiej czystości grafit jądrowy powinien wykazywać pewne trudności w paleniu się, co nie potwierdziło się, a ogólna teoria palenia się ciała stałego w fazie gazowej ma i tutaj zastosowanie.

O zapłonie decydują relacje pomiędzy wydzielaniem ciepła, a jego ucieczką oraz wielkość i kształt reaktantów. Oznacza to, że warunki krytyczne dla palenia istnieją we wszelkich układach C/ O_2 . Według jednej z propozycji: zapłon może nastąpić, gdy szybkość produkcji ciepła przez samopodtrzymującą się reakcję chemiczną przekracza szybkość przekazywania ciepła do otoczenia. Głównym zjawiskiem decydującym o szybkości przekazywania ciepła jest konwekcja, która jest liniową funkcją różnicy temperatury gazu i ciała stałego. Jeżeli ciepło stałe ma wysoką temperaturę to znacząca utrata ciepła może być spowodowana przez promieniowanie podczerwone. Ogólna teoria palenia miałaby w przypadku HTR pełne zastosowanie, jak np. w spalaniu koksu, jednakże dochodzi tu jeszcze wydzielanie ciepła w reakcji rozszczepienia uranu. Typową górną granicą ciepła wytwarzanego reakcją C+ O_2 jest 10÷100 kW/ m^2 powierzchni węgla, podczas gdy szybkość tworzenia ciepła w reaktorze HTR wynosi dodatkowo w granicach 1÷4 kW/ m^2 powierzchni grafitu. Maksymalnie oczekiwać można 10 kW/ m^2 , krótko po wyłączeniu reaktora. Chemiczne ciepło spalania odgrywa rolę tylko lokalnie w miejscu pojawienia się tlenu, natomiast ciepło rozszczepienia wydziela się w całym rdzeniu. Istnieją symulacje komputerowe efektów w zależności od ilości ingerującego tlenu dla konkretnego reaktora.

Krótko po pożarze reaktora w Windscale przeprowadzono eksperymenty palenia się grafitu w warunkach reaktorowych. Na dużą skalę zrobiono to w Brookhaven National Laboratory (BNL), w związku z działającym w tym Instytucie reaktorem z moderatorem grafitowym, chłodzonego powietrzem. W specjalnie skonstruowanym modelowym piecu grafitowym kanały były rozgrzewane do temperatury 300-350°C, a powietrze było doprowadzane strumieniem laminarnym lub turbulentnym, dla dwóch rodzajów grafitu jądrowego, po czym temperatura była podwyższana. Krytyczną okolicznością jest oczywiście zapłon, którego warunki były

szczegółowo badane jeszcze wcześniej niż omawiane tu zagadnienia, bo dotyczyły już zapłonu koksu. Ten jak wiadomo z praktyki grzewczej jest trudny do rozpoczęcia utleniania się. Obiektem rozważań jest kształtka węgla w strumieniu powietrza o stałej temperaturze, natomiast temperatura węgla się zmienia. Zakłada się, że konwekcja dominuje w odprowadzaniu ciepła, gdyż jest liniową funkcją różnicy temperatur pomiędzy gazem a fazą stałą, z wyjątkiem strefy wysokich temperatur, gdy promieniowanie cieplne staje się znaczące. Powstawanie ciepła z reakcji utleniania zachodzi z podobną do arrheniusowej zależnością. Ostatecznie ustala się pewien stan stacjonarny, zależny przede wszystkim od ilości powietrza, które się przedostało i od lokalnego rozkładu temperatur. Teoretyczne przewidywania nie okazały się możliwe i dlatego przeprowadzono eksperymenty w BNL. Jakkolwiek dotyczyły one reaktora grafitowego chłodzonego powietrzem, wnioski dotyczą i innych reaktorów z grafitem.

Okazało się, że zapłon grafitu następuje tylko wtedy, gdy temperatura grafitu osiąga 700°C, warunek łątwo spełniony w reaktorze wysokotemperaturowym, a nie dający się ominąć, skoro jest to istota pracy reaktora wysokotemperaturowego. Niepublikowane, ale cytowane przez Moormanna wyniki badań południowoafrykańskich w ramach projektu PBMR wskazują jednak, że zapłon może nastąpić już w temperaturach 600-650°C.

W uzupełnieniu przeprowadzono w Niemczech symulowanie uderzenie samolotu w reaktor wysokotemperaturowy, podpalając piramidę kuleczek paliwowych oblaną benzyną w ilości wystarczającej na piętnastominutowe palenie. Piramida nie zapaliła się, jednak część kuleczek wykazała po obserwacji wystygniętej piramidy - nadpalenie.

Przechodząc od czystego grafitu do konkretnego paliwa reaktora wysokotemperaturowego, który jest skomplikowanym kompozytem, Moormann zauważa, że jeden z typów paliwa, TRISO jest mniej podatny na palenie się, dzięki tworzeniu się ochronnej warstewki dwutlenku krzemu na powierzchni węgliku krzemu, który jest składnikiem tego paliwa. Jednakże współczynnik dyfuzji tlenu w szklawie, jakim jest dwutlenek krzemu staje się znaczący w temperaturach 1200-1300°C. Z drugiej strony, powyżej 1500°C następuje destrukcja dwutlenku krzemu na lotny tlenek krzemu (SiO), a więc element paliwowy w obecności tlenu staje się mniej stabilny niż w helu. W tych, a więc optymalnych warunkach pracy reaktora obserwowano trwałość elementu paliwowego aż do temperatury 1600°C.

Urządzenie do szczegółowego badania możliwych skutków wtargnięcia powietrza do reaktora wysokotemperaturowego KORA było badane przez Moormanna do roku 1996. Elementy paliwowe były wypalone do 5-10%. Przytaczanie szczegółowych wyników starannych ba-

dań nie ma celu, choć mówią one o istotnym narażeniu reżimu eksploatacji reaktora w przypadku dostania się powietrza z obojętnie jakiej przyczyny, których może być dużo, niekoniecznie typu terrorystycznego. Rozpatrywane są różne scenariusze ratunkowe w rodzaju awaryjnych zapasowych zbiorników helu, a w końcu wstrzykiwanie pian i piasku. Najlepszym, systemowym środkiem zapobiegawczym byłaby jednak istotna modyfikacja paliwa z punktu widzenia jego palności.

Od dłuższego czasu zwraca się uwagę na rolę węgliku krzemu w ochronie elementów paliwowych przed dostępem powietrza. Należałoby opracować dużej gęstości, wolny od pęknięć, warstwowy węglik krzemu (SiC). Dotychczasowe doświadczenia z jego cienkimi warstwami kryjącymi kulki grafitowe nie wyglądają zachęcająco, jednak intensywne prace grupy do której należy Moormann (jest sygnalizowana publikacja w druku w *Nuclear Engineering and Design*) nad grubszymi warstwami węgliku krzemu być może doprowadzi do dobrych rozwiązań. Powstający dwutlenek krzemu ma dobre właściwości. Inne potencjalnie korzystne warstwy ochronne jak węglik cyrkonu nie są korzystne, ponieważ ZrO₂ tworzący się w wyniku dostępu powietrza ma wiele wyższy punkt topnienia niż SiO₂, i nie tworzy gęstej nieprzepuszczalnej dla tlenu warstwy w warunkach temperaturowych pojawiających się w wypadku reaktora wysokotemperaturowego. Elementy paliwowe z nieuszkodzoną warstwą ochronną węgliku krzemu zaczną utleniać się dopiero w temperaturach powyżej 1300°C. Pozwoli to na zwolnienie konsekwencji wypadku i zastosowanie warunków ratunkowych. Przekroczenie temperatury 1600°C bez intensywnego awaryjnego chłodzenia musi doprowadzić do uszkodzenia paliwa z uwolnieniem produktów rozszczepienia.

Reasumując, teza poprzedniego artykułu w PTJ o braku realnych propozycji dla chemicznego wykorzystania ciepła reaktora wysokotemperaturowego pozostaje podtrzymana. Zagadnienie niebezpieczeństwa pożaru grafitowych elementów paliwowych jest rozpatrywane w „ojczyźnie” koncepcji reaktora wysokotemperaturowego z grafitowymi kulkami paliwowymi i chłodzonego helem. Realnie proponuje się dodatkowo, grubsze pokrywanie kulek grafitowych niepalnym węglikiem krzemu, który wtórnie, po utlenieniu daje ochronną warstwę szklawego dwutlenku krzemu (SiO₂). Jak na razie nie proponuje się paliwa osadzonego wyłącznie w węgliku krzemu, co całkowicie zapobiegłoby katastrofalnym skutkom dostania się powietrza do kulowego złoża rdzenia. Być może jest to z punktu widzenia reaktorowego niemożliwe.

prof. dr hab. Zbigniew P. Zagórski,
Centrum Badań Radiacyjnych,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa