

# STRATEGICZNY PROJEKT BADAWCZY NARODOWEGO CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU PT. „TECHNOLOGIE WSPOMAGAJĄCE ROZWÓJ BEZPIECZNEJ ENERGETYKI JĄDROWEJ”

*Zadanie badawcze Nr 7 pt. „Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego”*

Strategic research project of the National Centre for Research and Development „Technologies Supporting Development of Safe Nuclear Power Engineering”  
*Research task No. 7 „Study of hydrogen generation processes in nuclear reactors under regular operation conditions and in emergency cases, with suggested actions aimed at upgrade of nuclear safety”*

Jacek Michalik, Rafał Kocia

Niniejsza publikacja przedstawia najważniejsze rezultaty prac wykonanych w ramach zadania badawczego nr 7 pt. „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 realizowane było w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” powołanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) jako wsparcie dla zaplecza naukowego atomistyki w ramach działań związanych z programem rozwoju energetyki jądrowej w Polsce. Głównym celem tego projektu było przygotowanie jednostek badawczych do udziału w polskim programie jądrowym.

This publication presents the main results of research task No. 7 „Study of hydrogen generation processes in nuclear reactors under regular operation conditions and in emergency cases, with suggested actions aimed at upgrade of nuclear safety”, which was carried out as part of a strategic research project “Technologies Supporting Development of Safe Nuclear Power Engineering” established by the National Centre for Research and Development (NCBR) under the framework of government program for development of nuclear energy in Poland. The main goal of that project was to enforce the readiness of research units for participation in Polish nuclear program.

**Słowa kluczowe:** wodór w reaktorach LWR, awaria LOCA, koszulki paliwowe z Zircaloy’u, radioliza wody reaktorowej, pasywne autokatalityczne rekombinatory wodoru (PAR)

**Keywords:** hydrogen in LWR reactors, LOCA (Loss Of Coolant Accident), Zircaloy fuel claddings, radiolysis of reactor water, Passive Autocatalytic Recombiner (PAR)

## WSTĘP

Stale wzrastające zapotrzebowanie energetyczne świata jest elementem wymuszającym badania w dziedzinie poszukiwania nowych źródeł energii, jak również podnoszenia efektywności istniejących metod jej wytwarzania z jednoczesną

poprawą bezpieczeństwa i zmniejszeniem niekorzystnych efektów wywieranych na środowisko. W związku z planowanym wdrożeniem w Polsce energetyki jądrowej „Polityka energetyczna Polski do 2030 roku” (dokument przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 10 listopada 2009 r.) [1] oraz przyjęciem przez Unię Europejską pakietu klimatyczno-energetycz-

nego [2]. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) zainicjowało prace badawcze nad nowymi technologiami i materiałami mającymi na celu poprawę bezpieczeństwa elektrowni jądrowych uruchamiając strategiczny projekt badawczy pt. „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”.

Celem tego projektu było podjęcie prac nad tematyką newralgiczną dla bezpieczeństwa jądrowego, powiązanie badań prowadzonych przez polskie zespoły naukowe z badaniami realizowanymi na świecie, przygotowanie kadr naukowych i technicznych dla polskiego przemysłu jądrowego oraz opracowanie prawnych i faktycznych regulacji w zakresie ochrony radiologicznej [3]. Artykuł ten przedstawia wyniki uzyskane w trakcie realizacji zadania badawczego nr 7 dotyczącego analizy procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym.

Większość komercyjnych elektrowni jądrowych bazuje na reaktorach lekkowodnych (LWR), w których czynnikiem chłodzącym w pierwszym obiegu jest woda, która jednocześnie pełni rolę chłodziwa i jednocześnie moderatora. Zastosowanie wody, jako czynnika chłodzącego wynika z jej bardzo dobrych właściwości termicznych (wysokie ciepło właściwe), niepalności, nietoksyczności, dostępności i niskiego kosztu. W zależności od typu reaktora chłodzenie jest realizowane za pomocą wody w postaci ciekłej (w reaktorach PWR) albo, jako mieszaniny cieczy i pary (w reaktorach BWR). Największą wadą tego czynnika chłodzącego jest możliwość tworzenia pod wpływem procesów radiacyjnych i katalitycznych mieszanki wybuchowej wodoru i tlenu oraz przyspieszanie korozji materiałów strukturalnych, szczególnie w temperaturach powyżej 300°C w obecności tlenu. Z tego powodu zrozumienie procesów chemicznych rozkładu wody chłodzącej inicjowanych radiacyjnie i katalitycznie oraz zmian strukturalnych w materiałach rdzenia reaktora zachodzących w wyniku awarii LOCA (Loss Of Coolant Accident) odgrywa kluczową rolę w rozwiązywaniu problemów związanych z integralnością materiałów konstrukcyjnych wykorzystywanych w układach chłodzenia reaktora jądrowego i bezpieczeństwem pracy.

W trakcie normalnej eksploatacji woda reaktorowa poddana jest w warunkach wysokich temperatur i ciśnieniu działaniu strumienia szybkich neutronów o energii ok. 2 MeV, dominujących w procesie rozszczepienia jąder U-235, oraz promieniowania gamma. Skutkiem ekspozycji na promieniowanie jest radioliza chłodziwa prowadząca między innymi do generacji wodoru cząsteczkowego. Promieniowanie zmienia właściwości chemiczne chłodziwa i z tego powodu precyzyjna prognoza efektów radiolitycznych jest kluczowa w uniknięciu szkodliwych procesów korozyjnych indukowanych radiacyjnie określonych w języku angielskim jako Stress Corrosion Cracking (SCC).

Identyfikacja korozjogennych reagentów, ich zmienności w polu promieniowania jonizującego i wysokich temperaturach oraz opracowanie metod ich monitorowania w środowisku pracy reaktora są niezbędne dla zapewnienia stabilności i bezpieczeństwa nowoczesnych rozwiązań w energetyce jądrowej. Na pilną potrzebę badań podstawowych w tym zakresie wskazano na zorganizowanej w roku 2006 przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych konferencji Podstawo-

we Potrzeby Badawcze dla Zaawansowanych Technicznie Systemów Energetycznych (Basic Research Needs for Advanced Nuclear Energy Systems) poświęconej wytyczeniu głównych kierunków badawczych na potrzeby energetyki jądrowej [4].

Rozszczelnienie obiegu pierwotnego reaktora jest najpoważniejszą awarią w elektrowniach jądrowych chłodzonych wodą (Loss Of Coolant Accident – LOCA). W przypadku rozszczelnienia o dużej skali dochodzi do odsłonięcia koszulek paliwowych i gwałtownego przegrzania rdzenia reaktora. Po przekroczeniu temperatury 1000°C gwałtownie uaktywnia się termokatalityczna reakcja rozkładu wody na powierzchni koszulek paliwowych wykonanych z cyrkonu. Jej produktem jest gazowy wodór, który przedostając się do obudowy bezpieczeństwa stwarza zagrożenie detonacją i stanowi podstawę dla podjęcia odpowiedniej strategii dla zminimalizowania możliwości jego wybuchu.

W odróżnieniu od starszych elektrowni jądrowych nowoczesne konstrukcje powinny charakteryzować się znacznie wyższymi standardami bezpieczeństwa. Podkreślane jest, że nawet w sytuacji awaryjnej lub w przypadku ataku terrorystycznego (próba wysadzenia elektrowni jądrowej od środka lub uderzenie samolotu) ewentualne skutki takiego zdarzenia nie powinny rozprzestrzeniać się poza obudowę bezpieczeństwa reaktora.

Omawiane zadanie badawcze obejmowało cztery cele szczegółowe, w których zrealizowano 9 oddzielnych tematów (etapów badawczych):

#### Cel szczegółowy 1

*Opis procesów radiacyjnego i katalitycznego rozkładu chłodziwa (wody) prowadzącego do wydzielania wodoru.*

· Etap 1: Badanie wpływu obecności tlenku cyrkonu oraz tlenków metali wchodzących w skład stopu cyrkonowego na wydajność powstawania wodoru cząsteczkowego w obecności typowych zanieczyszczeń w chłodziwie (wodzie) reaktora.

· Etap 2: Badanie oddziaływania dodatków w chłodziwie reaktora (wodzie) i ich wpływu na zmianę wydajności powstawania wodoru w reakcjach radiolizy wody.

· Etap 3: Ocena wpływu utleniania wody w reakcji z generowanym radiacyjnie atomem H na stężenie wodoru w chłodziwie wodnych reaktorów jądrowych.

#### Cel szczegółowy 2

*Opis zjawisk dotyczących termiczno-katalitycznego i radiacyjnego rozkładu wody w przypadku awaryjnego chłodzenia stopionego paliwa jądrowego w rdzeniu reaktora i w chwytaczu stopionego rdzenia.*

· Etap 4: Chemia radiacyjna chłodziwa lekkowodnych reaktorów jądrowych LWR. Oddziaływanie promieniowania jonizującego na wodę oraz układy wodne w warunkach awaryjnych.

#### Cel szczegółowy 3

*Opracowanie katalizatorów dla rekombinacji wodoru i wykorzystanie numerycznych metod CFD do oceny cyrkulacji strumieni gazowych zawierających wodór.*

· Etap 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.

· Etap 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.

· Etap 7: Modelowanie działania pasywnego autokatalitycznego rekombinatora wodoru oraz cyrkulacji gazu w obudowie bezpieczeństwa reaktora jądrowego przy użyciu metod CFD.

#### Cel szczegółowy 4

Opis i ocena stosowanych technik usuwania wodoru z pomieszczenia reaktora.

· Etap 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.

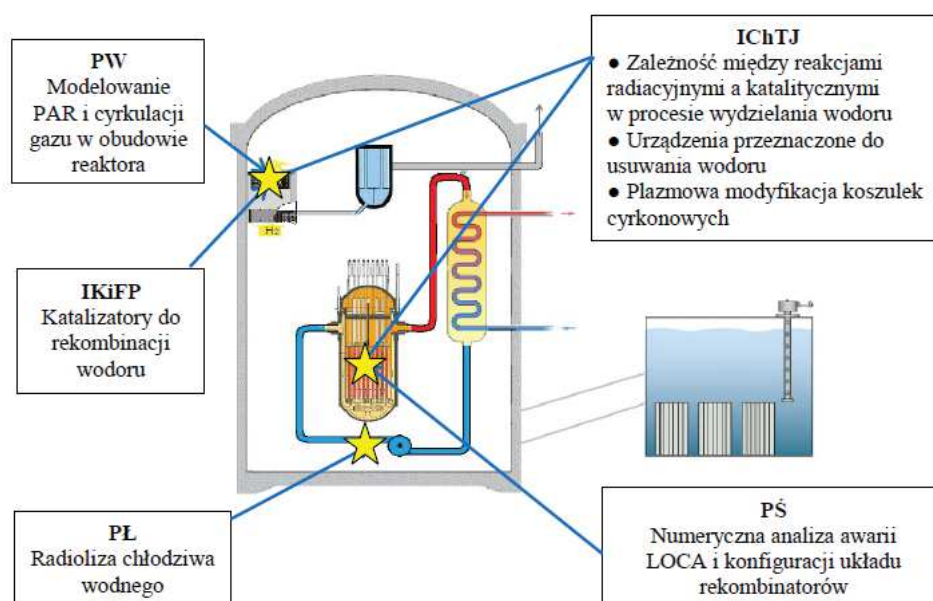
· Etap 9: Analiza stosowanych technik usuwania wodoru z obudowy bezpieczeństwa reaktora w warunkach awarii

LOCA i analiza możliwości optymalizacji konfiguracji układu rekombinatorów  $H_2$ .

W realizacji projektu uczestniczyło pięć jednostek naukowych, które współpracowały w ramach sieci naukowej:

1. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) – Lider sieci naukowej,
2. Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej (PŁ),
3. Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie (IKiFP),
4. Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (PW),
5. Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej (PŚ).

Na rys. 1 zaznaczono schematycznie elementy konstrukcji reaktora oraz urządzenia pomocnicze badane w ramach zadania badawczego nr 7 przez uczestników sieci naukowej.



**Rys. 1.** Elementy konstrukcji reaktora PWR oraz urządzenia pomocnicze objęte badaniami przez uczestników realizujących zadanie nr 7. Rysunek zaczerpnięto z monografii [5]

**Fig. 1.** The construction elements of PWR reactor and auxiliary equipments which were of interest of task No. 7 participants. Figure taken from monograph [5]

## UZYSKANE REZULTATY

Prace badawcze w zadaniu nr 7 dotyczyły zasadniczo dwu zagadnień: poznania mechanizmu generacji wodoru  $H_2$  w reaktorach jądrowych oraz jego usuwania z obudowy bezpieczeństwa reaktora.

W trakcie normalnej pracy reaktora wodór powstaje przede wszystkim w wyniku radiolizy wody chłodzącej. Mechanizm radiolizy wody w temperaturze pokojowej jest bardzo dobrze poznany. Znacznie mniej wiadomo, jak wpływa na radiacyjną wydajność wytwarzania wodoru wzrost temperatury czy obecność zanieczyszczeń w wodzie chłodzącej.

Celem badań podstawowych prowadzonych od przeszło 20 lat w wiodących ośrodkach radiacyjnych na świecie jest opracowanie dokładnych modeli opisujących procesy w wieloskładnikowych roztworach wodnych poddanych jednoczesne-

mu działaniu wysokich temperatur i promieniowania jonizującego. Szczególnym wyzwaniem jest rozpoznanie reakcji i procesów prowadzących do powstawania wodoru i tlenu oraz degradacji materiałowej elementów konstrukcyjnych w układach chłodzenia reaktora. Wysoka temperatura uaktywnia reakcje wymagające dużej energii aktywacji, dlatego właściwa ocena ich roli w przebiegu radiolizy chłodziwa jest tak istotna. W tym aspekcie szczególnie ważna jest reakcja utleniania wody generowanym radiacyjnie atomem H, ponieważ jej produktem jest wodór cząsteczkowy i korozjogenny rodnik hydroksylowy OH.

W ramach projektu opracowano hybrydową metodę symulacji radiolizy wody reaktorowej umożliwiającą ocenę wpływu reakcji generowanego radiacyjnie atomu H z wodą na stężenie wodoru w chłodziwie w zależności od składu i natężenia promieniowania jonizującego. Perspektywnie metoda hybrydowa może zostać wykorzystana do symulacji procesów

radiacyjnych w reaktorowej wodzie chłodzącej, a w szczególności do prognozowania krytycznej koncentracji wodoru (Critical Hydrogen Concentration – CHC), analizy wpływu pH oraz domieszek na stężenie wodoru w chłodziwie.

Wykonano także symulację profili czasowych stężenia wodoru i tlenu w chłodziwie przy założeniu normalnych warunków eksploatacji reaktora wodno-ciśnieniowego PWR. Wskazano, że na wydzielanie wodoru w radiolizie wody mają wpływ przekształcenia struktury sieci wiązań wodorowych zachodzące wraz ze wzrostem temperatury i spadkiem gęstości. Wysłano hipotezę, zgodnie z którą za tworzenie wodoru w reakcji rekombinacji dwóch elektronów uwodnionych (główne produkty pierwotne radiolizy wody) odpowiada efekt klatkowy charakterystyczny tylko dla sztywnej struktury sieci wiązań wodorowych. Hipoteza ta może rozstrzygnąć ponad 20-letnie kontrowersje dotyczące reakcji elektronów uwodnionych w radiolizie wody w wysokich temperaturach.

Badania radiolizy wody w warunkach normalnych w obecności zawiesin nanocząstek  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $NiO$  i  $Nb_2O_5$  pozwoliły ocenić wpływ stężenia i wielkości nanocząstek, pH roztworu oraz mocy dawki promieniowania na wydajność radiacyjną wodoru. Niezwykle obiecującym wynikiem jest znaczne obniżenie stężenia generowanego wodoru przez  $Nb_2O_5$ . Wynik ten powinien być brany pod uwagę przy projektowaniu nowych koszulek paliwowych.

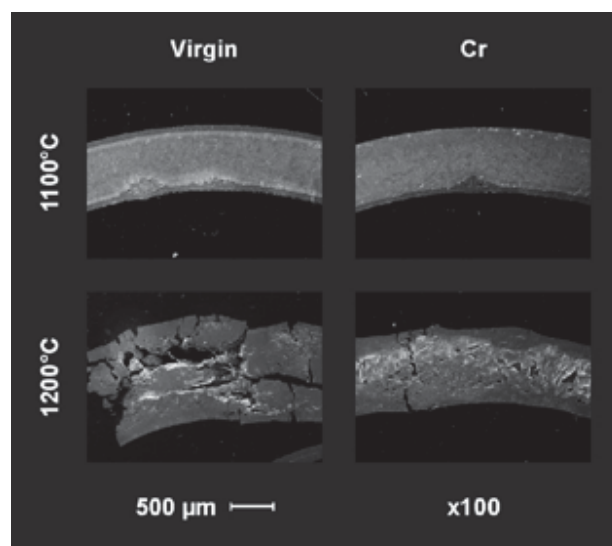
Podjęto także badania wydajności wydzielania wodoru w reakcjach termokatalitycznych i radiacyjnych w bardzo wysokich temperaturach (900-1300°C), a więc takich, które mogą wystąpić w rdzeniu po utracie chłodzenia (awaria LOCA). W tym celu stosowano akcelerator Van de Graaff o energii elektronów w granicach 0,2-1,7 MeV sprzężony z piecem oporowym Carbolite, który umożliwiał napromieniowanie próbek w temperaturach do 1973 K (fot. 1). Prowadzone w tym układzie badania dotyczyły rozkładu wody w wyniku radiolizy oraz termolizy na powierzchni cyrkonu w zakresie temperatur 873-1273 K i ciśnieniu 40-150 MPa. W tych warunkach głównym źródłem gazowego wodoru była reakcja termokatalitycznego rozkładu wody na powierzchni koszulek paliwowych z Zircaloy'u. Ilość generowanego radiacyjnie  $H_2$  stanowiła mniej niż 0,8% całkowitej ilości powstającego wodoru.



**Fot. 1.** Układ do napromieniowania wysokotemperaturowego:  
1 – akcelerator elektronów Van de Graaff AS 2000;  
2 – wysokotemperaturowy piec oporowy Carbolite (UK)  
**Photo 1.** A system for high-temperature irradiation:  
1 – The Van de Graaff electron accelerator AS 2000;  
2 – High temperature Carbolite furnace (UK)

Aby ograniczyć termolizę wody na powierzchni Zr prowadzono również prace nad pokrywaniem powierzchni wody na powierzchni cyrkonu (Zr) paliwowych koszulek wykonanych ze stopu Zircaloy-4 warstwami węgla cyrkonu i węgla krzemu metodą fizycznego nanoszenia par PVD (Physical Vapour Deposition). Stwierdzono, że pokrycia o grubości rzędu 2,5  $\mu m$  ulegają destrukcji w autoklawie w środowisku wodnym powyżej 360°C, co sprawia, że w wyższych temperaturach nie stanowią warstwy ochronnej. Dla zwiększenia adhezji nanoszonej warstwy modyfikowano powierzchnię cyrkonu poprzez implantację do niej chromu stosując działło plazmowe IBIS. Modyfikacja warstwy wierzchniej cyrkonu w koszulkach paliwowych poprzez implantację itru, glinu i chromu przy zastosowaniu intensywnych wiązek plazmowo-jonowych poprawia zdecydowanie odporność na utlenianie. Najlepsze efekty uzyskano po wprowadzeniu do podłoża atomów glinu.

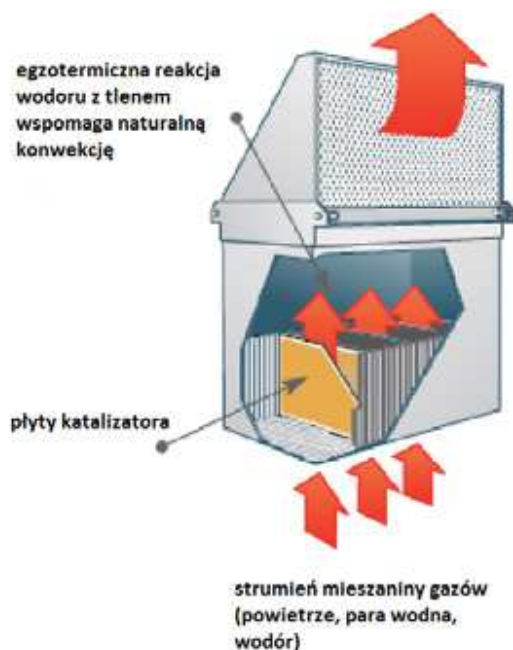
Na fot. 2 przedstawiono obrazy uzyskane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przekrojów poprzecznych koszulek Zircaloy'owych niemodyfikowanych i pokrytych warstwą chromu utlenianych w wysokich temperaturach w atmosferze tlenu. Widać wyraźnie, że koszulki pokryte chromem wykazują mniej odkształceń.



**Fot. 2.** Obrazy SEM przekrojów poprzecznych koszulek paliwowych niemodyfikowanych oraz pokrytych zewnętrzną warstwą Cr, utlenianych w temperaturze 1100°C i 1200°C w piecu w atmosferze powietrza przez 16 min. i chłodzonych w wodzie. Rysunek zaczerpnięty z monografii [5]  
**Photo 2.** The SEM images of cross-sections of fuel claddings unmodified and coated with an outer layer of Cr oxidized at 1100°C and 1200°C in an oven in air for 16 minutes and cooled in water. Figure taken from monograph [5]

Celem prac w zadaniu nr 7 było również rozpoznanie stosowanych obecnie metod minimalizacji ryzyka związanego z obecnością wodoru w obudowie bezpieczeństwa reaktora, ze szczególnym uwzględnieniem katalitycznych metod rekombinacji wodoru z tlenem. Stosowane obecnie pasywne autokatalityczne rekombinatory wodoru PAR (Passive Autocatalytic Recombiner) zawierają platynę osadzoną na podłożu z tlenku glinu (rys. 2). Przy gwałtownym wzroście stężenia wodoru, co może nastąpić w razie awarii systemu chłodzenia, zbyt wysoka aktywność katalizatorów może prowadzić do gwałtownego

przebiegu reakcji rekombinacji z wydzielaniem dużej ilości ciepła, skutkującej wybuchem. Ponadto, w warunkach „normalnej pracy” katalizator powinien być aktywny już w temperaturze pokojowej oraz odporny na obecność wody ze względu na wysoki poziom wilgoci w obudowie reaktora jądrowego. Ta cecha katalizatorów charakteryzowana jest przez tzw. „start-up-reactivity”, najniższe stężenie wodoru, przy jakim katalizator wykazuje aktywność w reakcji rekombinacji.



**Rys. 2.** Schemat budowy i zasady działania pasywnego rekombinatora katalitycznego. Rysunek zaczerpnięto z monografii [5]

**Fig. 2.** Construction scheme and operating rules of a passive catalytic recombiner. Figure taken from monograph [5]

W celu opracowania bezpiecznego katalizatora dla rekombinatorów PAR odpornego na wysoki poziom wilgoci i wykazującego aktywność przy niskim stężeniu wodoru przeprowadzono syntezę szeregu nośnikowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , blacha Cr-Fe-Al) monometalicznych katalizatorów palladowych i platynowych o zmiennej zawartości metalu (0,2-2% wag.), jak i bimetalicznych Pd-Pt i Pd-Au o różnym stosunku Pd/Pt i Pd/Au. Katalizatory zawierały nanocząstki metali (Pd, Pt, Pd-Pt, Pd-Au) o średniej wielkości w podobnym zakresie 6-8 nm, niezależnie od rodzaju nośnika oraz zawartości metalu.

Stwierdzono, że zarówno rodzaj nośnika, jak i rodzaj metalu oraz skład cząstek bimetalicznych Pd-Pt, Pd-Au wpływały na aktywność katalizatorów w egzotermicznej reakcji rekombinacji wodoru i tlenu ( $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 240 \text{ kJ/mol}$ ) w temperaturze pokojowej.

Wykazano, że efekty te w dużej mierze są wynikiem różnic w oddziaływaniu cząsteczek wody ze strumienia reakcyjnego, jak i tworzonych w trakcie reakcji, z powierzchnią katalizatora.

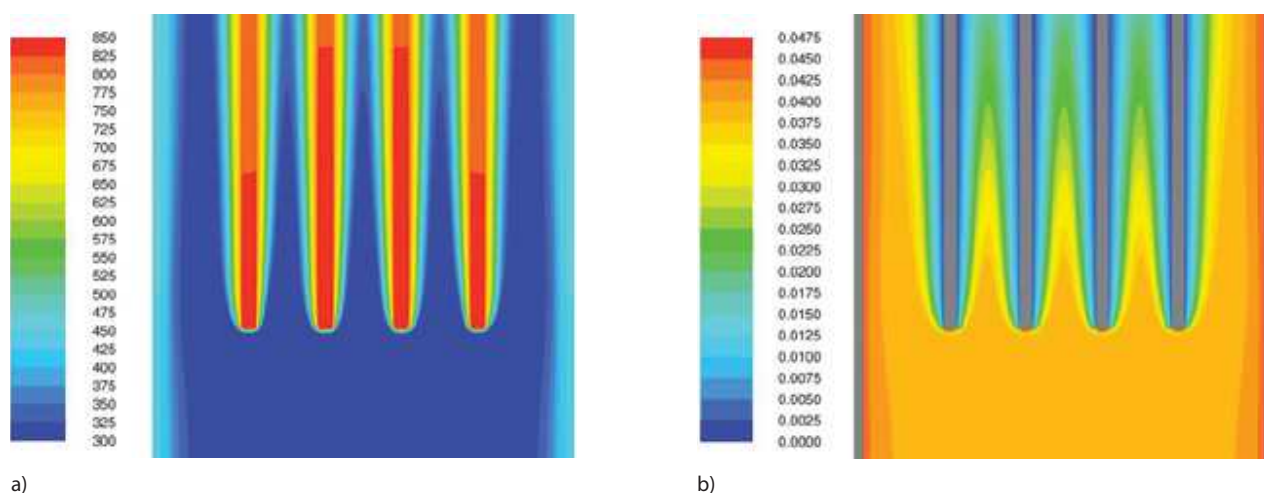
Ilości powstającego ciepła w trakcie reakcji rekombinacji prowadzonej w mikrokalorymetrze przepływowym przy wysokim stężeniu wodoru (6,2-8,6% obj. w powietrzu) były

różne i zależne od rodzaju katalizatora, zarówno stosowanego metalu jak i nośnika. Katalizatory platynowe ulegały praktycznie całkowitej dezaktywacji w kontakcie z wodą, podczas gdy katalizatory palladowe, niezależnie od rodzaju nośnika, były znacznie bardziej odporne na działanie wilgoci. Najsilniejszą dezaktywację stwierdzono dla katalizatora Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Natomiast katalizatory zawierające nanocząstki bimetaliczne Pd-Pt na nośnikach  $\text{SiO}_2$ , jak i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ulegały znacznie słabszej dezaktywacji pod wpływem wilgoci niż katalizatory monometaliczne Pd, Pt. Skład cząstek bimetalicznych (Pt/Pd) wpływał na stopień dezaktywacji. Katalizator bogaty w pallad, Pd-Pt(2:1)/ $\text{SiO}_2$  charakteryzowała najwyższa aktywność i odporność na wilgoć.

Katalizatory zawierające nanocząstki bimetaliczne Pd-Au praktycznie nie ulegały dezaktywacji pod wpływem wilgoci obecnej w mieszaninie reakcyjnej, jak i cząsteczek wody powstającej w reakcji rekombinacji. Ilość ciepła wydzielonego w obecności katalizatorów Pd-Au była niska (220-250 kJ/mol  $\text{H}_2$ ), zwłaszcza dla katalizatorów, w których zawartość Au była większa niż Pd.

Przeprowadzone testy katalityczne znalazły potwierdzenie w obliczeniach modelowych przeprowadzonych przy użyciu metody DFT (program Turbomole, funkcjonal BP) dotyczących oddziaływania klastrów metalicznych, o różnym składzie i geometrii z cząsteczkami wody. Obliczenia wykazały, że energia wiązania cząsteczki wody z powierzchnią klastrów monometalicznych rośnie w szeregu  $\text{Au} < \text{Pd} < \text{Pt}$ , co wskazuje, że najsilniej z wodą oddziałują klaster Pt, a najsłabiej klaster Au. Wprowadzenie nawet bardzo małej liczby atomów Au do klastra Pd powodowało znaczący spadek oddziaływania z cząsteczkami wody. Wyniki te potwierdziły obserwowaną w testach katalitycznych, jak i pomiarach mikrokalorymetrycznych wysoką stabilność katalizatorów bimetalicznych Pd-Au w reakcji rekombinacji wodoru i tlenu.

Do modelowania pracy PAR o budowie płytowej zastosowano metody obliczeniowe mechaniki płynów CFD (Computational Fluid Dynamics). Złożone warunki przepływu gazu oraz procesów transportu masy i rekombinacji wodoru wewnątrz tego urządzenia symulowano stosując dwuwymiarową siatkę obliczeniową i model intermitencji burzliwości. Przeprowadzone badania wykazały, że silne nagrzewanie się ścianek obudowy wskutek absorbowania promieniowania cieplnego emitowanego przez powierzchnię płyt pokrytą katalizatorem oraz w drodze przewodzenia ciepła powoduje, że osiągają one wyższą temperaturę niż gaz przepływający w bocznych kanałach PAR (rys. 3a). Efektem tego jest powstawanie znacznego gradientu temperatury, wywołującego efekt Soreta. Szczególnie podatne na ten efekt są lekkie cząsteczki wodoru, które migrują w kierunku rozgrzanych ścianek obudowy PAR (rys. 3b). Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń lokalny wzrost stężenia wodoru jest na tyle duży, że przekracza wartość stężenia wlotowego, a w pewnych warunkach może przekroczyć granicę zapłonu wodoru, co zagraża niekontrolowanym spalaniem wodoru wewnątrz rekombinatora [5].



**Rys. 3.** Rozkład temperatury bezwzględnej (a) i ułamek molowego wodoru (b) w pobliżu dolnej krawędzi płyt z katalizatorem. Rysunek zaczerpnięty z monografii [5]

**Fig. 3.** Contours of temperature (a) and the molar fraction of hydrogen (b) near the bottom edge of the catalyst plates. Figure taken from monograph [5]

W ramach pracy sformułowano również, stosując klasyczne metody inżynierii chemicznej, model mechanistyczny katalitycznego rekombinatora wodoru. Model ten został pozytywnie zweryfikowany poprzez porównanie jego przewidywań z wynikami doświadczeń i symulacji CFD. Zaproponowany model jest prosty, w pełni autonomiczny (nie wymaga uprzedniej kalibracji) i pozwala na przeprowadzenie szybkich obliczeń inżynierskich rekombinatora wodoru, a w przyszłości może być implementowany do głównego kodu pakietu Ansys Fluent. Pozwoli to na dokładną optymalizację zarówno liczby rekombinatorów wodoru, jak i ich rozmieszczenia wewnątrz obudowy bezpieczeństwa reaktora lekkowodnego.

Cyrkulację gazu oraz procesy kondensacji pary wodnej zachodzące w obudowie bezpieczeństwa reaktorów lekkowodnych analizowano wewnątrz instalacji TOSQAN zbudowanej w IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire) we Francji z wykorzystaniem obliczeń CFD. Obliczenia te potwierdziły wpływ procesu kondensacji pary wodnej zachodzącej na zimnych ściankach układu zarówno na zmiany ciśnienia, jak i na przepływ oraz temperaturę gazu znajdującego się wewnątrz badanej instalacji.

Przeprowadzono także analizę rozprzestrzeniania i gromadzenia się wodoru wewnątrz różnych projektów obudowy bezpieczeństwa wodnych reaktorów jądrowych po zaistnieniu awarii rozszczelnieniowej LOCA. Obliczenia prowadzono posługując się własnym kodem obliczeniowym o parametrach skupionych HEPICAL oraz odpowiednio dostosowanym kodem CFD FLUENT. W obu przypadkach celem obliczeń było określenie wartości charakterystycznych parametrów, w tym koncentracji wodoru, po wystąpieniu awarii LOCA. Kod HEPICAL wykorzystano do obliczeń, w których rozpatrywano kompleksowo układ, w którym nastąpiła awaria. Natomiast kod FLUENT zastosowano do analiz procesów w pewnych fragmentach obudowy bezpieczeństwa reaktora.

Symulacja awarii LOCA w reaktorach EPR i ABWR przy użyciu kodu HEPICAL wykazała, że po około pół godzinie od momentu wystąpienia rozszczelnienia dochodzi w obudowie bezpieczeństwa do przekroczenia granicy zapłonu wodoru

(4%). Wyniki wskazują również na możliwość istotnego obniżenia ilości gazowego wodoru w obudowie, w której zainstalowano rekombinatory PAR.

W ramach projektu opracowano model rozprzestrzeniania się i mieszania wodoru w atmosferze obudowy bezpieczeństwa oraz uproszczony model spalania wodoru w atmosferze poawaryjnej. Wykonano także obliczenia symulujące działanie zespołu rekombinatorów PAR w celu zoptymalizowania ich rozmieszczenia w obudowie bezpieczeństwa. Dokonano również 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 [6]. Najważniejsze z nich są przedstawione poniżej:

- Uzyskanie eksperymentalnego potwierdzenia komputerowego modelu bezpieczeństwa dla określenia ogólnej ilości wodoru emitowanego podczas poważnej awarii w elektrowni jądrowej.
- Zaprzestanie instalowania zapłonników wodoru w elektrowniach jądrowych.
- Dokonanie oceny poziomu bezpieczeństwa stosowanych obecnie rekombinatorów wodoru, przy jednoczesnym zaprzestaniu ich stosowania do czasu wprowadzenia niezbędnych modyfikacji.
- Poprawa istniejącego wyposażenia monitorującego stężenie wodoru i tlenu.
- Przeprowadzanie analiz dystrybucji i stężenia wodoru w poszczególnych pomieszczeniach obudowy bezpieczeństwa po wystąpieniu awarii oraz efektu działania instalacji i urządzeń ograniczających gromadzenie się wodoru.
- Podjęcie działań korekcyjnych w istniejących i budowanych reaktorach jądrowych w celu możliwości wentylacji obudowy bezpieczeństwa bez zasilania energią elektryczną, przy wykorzystaniu rur o odpowiedniej średnicy doprowadzonych bezpośrednio do komina.

**PODSUMOWANIE**

Wyniki uzyskane w trakcie realizacji zadania badawczego nr 7 mogą być wykorzystywane przez organy administracji państwowej odpowiedzialnej za bezpieczeństwo jądrowe (PAA) jak i przez inwestora pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce (PGE).

W szczególności dotyczy to możliwości 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 pasywnych autokatalitycznych rekombinatorów wodoru PAR.

Efekty realizacji działań w zakresie analizy usuwania wodoru z obudowy bezpieczeństwa reaktora w warunkach awarii LOCA oraz optymalizacji konfiguracji pasywnych rekombinatorów wodoru, zarówno w postaci zestawu opracowanych procedur i programów komputerowych, jak również rezultatów wielowariantowych obliczeń liczbowych. Organy te mogą wykorzystywać wymienione procedury zarówno we wczesnych etapach wdrażania programu budowy elektrowni jądrowej w Polsce, jak też po uruchomieniu elektrowni. Jest oczywiste, że prowadzone prace w tej tematyce mają w znacznym stopniu charakter wstępny, a kody komputerowe do analizy przebiegu awarii z rozszczelnieniem koszulek prętów paliwowych i badania rozkładu koncentracji wodoru w warunkach awarii LOCA powinny być w sposób ciągły i konsekwentny modyfikowane. Opracowane modele obliczeniowe mogą zostać wykorzystane do deterministycznych analiz bezpieczeństwa reaktorów jądrowych, a także do prac badawczych o charakterze optymalizacyjnym, np. w zakresie systemów bezpieczeństwa.

Zweryfikowane modele CFD mogą również stanowić punkt wyjścia do stworzenia w przyszłości komercyjnych procedur oceny skuteczności działania pasywnych autokatalitycznych rekombinatorów wodoru oraz programów wspomagających szkolenie operatorów elektrowni jądrowej. Pasywne rekombinatory wodoru instalowane obecnie w elektrowniach jądrowych muszą zostać zmodernizowane, aby wyeliminować całkowicie możliwość samozapłonu wodoru w wyniku gwałtownie zachodzącej reakcji katalitycznej prowadzącej do przegrzania nośnika katalizatora. W następnej generacji rekombinatorów reakcja katalityczna powinna zachodzić w sposób kontrolowany. Nowy katalizator, który w żadnych warunkach nie będzie ogrzewał się do temperatury umożliwiającej zapłon wodoru z pewnością spotka się z zainteresowaniem przemysłu jądrowego. Wcześniej jednak uzyskane wyniki laboratoryjne należy zweryfikować w skali ćwierć technicznej. Produkcją nowych katalizatorów do rekombinacji wodoru mogą być zainteresowane firmy chemiczne, zwłaszcza że katalizatory takie mogą znaleźć szerokie zastosowanie również w przemyśle chemicznym do redukcji stężenia wodoru w obiektach, w których zachodzą procesy chemiczne z udziałem wodoru lub reakcje prowadzące do jego powstawania.

Po awarii w elektrowni jądrowej w Fukushima prace nad nowymi materiałami do koszulkowania paliwa jądrowego zostały zintensyfikowane w wiodących ośrodkach jądrowych. Dotyczy to przede wszystkim prac nad pokrywaniem koszulek z Zircaloy-u węglikiem krzemu oraz zastosowaniem węgla cyrkonu do koszulkowania paliwa. Chociaż perspektyw wdrożenia tych technologii do praktyki są odległe, to badania tych materiałów mogą przyczynić się do szybszego opracowania technologii produkcji koszulek paliwowych nowego typu, które zdecydowanie zmniejszą wydajność katalitycznego rozkładu wody nawet w temperaturach powyżej 1200°C. Zaproponowana metoda modyfikacji struktury warstwy wierzchniej koszulek cyrkonowych z zastosowaniem intensywnych impulsów plazmowych jest metodą unikalną w skali światowej. Podstawową jej zaletą jest możliwość połączenia w jednym procesie implantacji jonów oraz obróbki cieplnej warstwy wierzchniej. Dodatkowo proponowana metoda umożliwi dalsze wykorzystanie obecnie stosowanej technologii produkcji koszulek paliwowych z Zircaloy'u uzupełniając proces technologiczny etapem modyfikacji powierzchni.

Szczegółowy opis przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników zawarto w monografii pt. „Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego” wydanej przez IChTJ w 2015 r. [5].

**PRZYPISY**

- [1] Uchwała nr 202/2009 Rady Ministrów RP z dnia 10 listopada 2009 r. *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku* <http://www.mg.gov.pl/files/upload/8134/Polityka%20energetyczna%20ost.pdf>
- [2] <http://www.ure.gov.pl/pl/urząd/wspolpraca-miedzynarod/2829,dok.html>
- [3] <http://www.ncbr.gov.pl/programy-strategiczne/technologie-wspomagajace-rozwoj-bezpiecznej-energetyki-jadrowej/>
- [4] [http://li.mit.edu/Archive/Papers/06/ANES\\_rpt.pdf](http://li.mit.edu/Archive/Papers/06/ANES_rpt.pdf)
- [5] Monografia „Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego”. Pod. red. Jacka Michalika i Rafała Koci. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa, 2015, s. 1–163. ISBN: 978-83-933935-5-8. Zadanie wykonane w ramach projektu strategicznego NCBR „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”.
- [6] M. Leyse, „Preventing hydrogen explosions in severe nuclear accidents: unresolved safety issues involving hydrogen generation and mitigation”, NRDC Report, R.14-02.B, March 2014.

*prof. dr hab. inż. Jacek Michalik,  
Rafał Kocia,  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa*