

Gáztisztító rendszerben üzemelő adszorber retenció mérési módszerének továbbfejlesztése a Paksi Atomerőműben

Eigemann Gábor¹, Gimesi Ottó², Zsille Ottó², Vincze Árpád³, Solymosi József⁴

¹Paksi Atomerőmű Zrt,

²Somos Kft,

³Országos Atomenergia Hivatal

⁴Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem

Abstract

There are radioactive constituents of high volatility coming into the primary circuit coolant from fuel elements in a nuclear power plant. They are usually appear in the air of the confinement and are filtered by nuclear power plant gas purifier systems before releasing into environment. For the retention of noble gas isotopes the gas mixture is dried and passed through the adsorber filters where their activity decreases in accordance with their half life. The requirement for the charge of the adsorbers is to provide an appropriate retention time for the individual noble gas isotopes.

For the in-situ testing of these adsorbers, a procedure has been elaborated the essence of which is that isotope selective activity concentration of radioactive noble gases is continuously measured at the inlet and outlet of the adsorber. Knowing the mass of the charge, it is possible to calculate the current dynamic adsorption factors from the corrected retention time. With this method however, due to the short operation time of filter branches, we can not measure the retention time of Xe-135. In this paper the development of a new procedure for the testing of the adsorber, using sampling nozzles of the filter containers, shall be described. For the retention measurement samples are taken from each container via sampling nozzles in order to measure isotopes Ar-41, Kr-85m and Xe-135.

Keywords: purifier system, adsorber, retention, qualification, method, noble gas, isotope

Kivonat

Az atomerőművi gáztisztító rendszerek feladata, hogy a fűtőelemekből a primerköri hőhordozóba kerülő illékony radioaktív komponenseket a kéménykibocsátás előtt kiszűrje, illetve a kibocsátott légszennyezők aktivitás-koncentrációját a lehető legalacsonyabb szintre csökkentse.

Ez a gázelegy nagy hatásfokú szárítást követően az adszorberben halad keresztül, ahol végbemegy a nemesgázok részleges visszatartása, miközben az aktivitás az alkotók felezési idejének megfelelően csökken. Az adszorbernek töltetével szembeni elvárás a megfelelő retenciós idő biztosítása.

A szűrőágak helyszíni minősítésére, azaz retenciós tulajdonságának vizsgálatára eljárást került kidolgozásra, amelynek lényege, hogy a szűrőág be- és kimenetén folyamatosan mérjük a radioaktív nemesgázok izotóp szelektív aktivitáskoncentrációját. A korrigált retenciós időből a töltet tömegének ismeretében kiszámíthatjuk az aktuális dinamikus adszorpció tényezőket. Ezzel az eljárással a szűrőágak rövid üzemideje miatt nem tudjuk mérni a Xe-135 izotóp retenció idejét.

A cikkben beszámolunk a módszer továbbfejlesztéséről, amelyhez felhasználtuk a szűrő tartályok mintavételi csontjait. A retenció méréséhez az egyes szűrő tartályokat a mintavételi csontokon keresztül mintáztuk az Ar-41, Kr-85m és a Xe-135 izotópok mérése érdekében.

Kulcsszavak: gáztisztító, adszorber, retenció, minősítés, eljárás, nemesgáz, izotóp

I. BEVEZETÉS

Az atomerőművi gáztisztító rendszerek feladata, hogy a fűtőelemekből a primerköri hőhordozóba kerülő illékony radioaktív komponenseket a kéménykibocsátás előtt kiszűrje, illetve a kibocsátott légszennyezők aktivitás-koncentrációját a lehető legalacsonyabb szintre csökkentse.

Az illékony radioaktív komponensek eltávolítása céljából a hőhordozót kigázosítják, amikor a I₂, HI, Ar, Kr, Xe, H₂O₂-t elkülönítik. Ez a gázelegy megfelelő előkészítést követően kerül a katalitikus hidrogénégetőbe, majd a nagyhatásfokú szárítást követően az aktív szénen tartalmazó szűrőágon halad keresztül, ahol végbemegy a nemesgázok részleges visszatartása, miközben az aktivitás az alkotók felezési idejének megfelelően csökken [4].

Az adszorbernek töltetével szembeni elvárás a megfelelő retenciós idő biztosítása, amely nagy fajlagos felülettel (~1000 m²/g) és megfelelő pórusmérettel (0-2 μm) biztosítható. Elvárás továbbá az áramló gázzal szembeni minimális ellenállás, valamint a stabil szűrőág biztosítása.

A fenti követelményeket a retenciós szűrőkben alkalmazott, mikropórust nagy részarányban tartalmazó SZKT-3 típusú aktív szén kielégíti. Mivel a mikropórusok könnyen elzáródnak az átáramló gázban lévő finom aeroszol részecskéktől, valamint a magas nedvesség tartalom okozta páralecsapódás következtében, a retenciós szűrőket megfelelő technológiával védik [1]. A retenciós szűrők nemesgáz visszatartó képességét a reaktor normál üzeme ideje alatt, erre a feladatra kidolgozott és az alábbiakban ismertetett technológia segítségével mérjük. Az említett technológia alkalmas a szűrőágak be- és kimenetén mérni az Ar és Kr izotópok aktivitását és az ágak ezen izotópokra specifikus retenciós paramétereit. Mivel azonban a Xe retenciós ideje túl nagy az ágak üzemidejéhez képest, annak mérése megkövetelte az eredeti mérési technológia továbbfejlesztését, amiről az alábbiakban számolunk be.

II. A RETENCIÓ MÉRÉSÉNEK EREDETI MÓDSZERE

A. A retenció mérésére kifejlesztett folyamatos mérőrendszer

Az általunk korábban kidolgozott mérési módszer lényege az egyes nemesgázizotópok aktivitás-koncentrációjának folyamatos monitorozása az adszorber bemenetén és kimenetén [2, 3]. Ezt félvezető detektoros gamma spektroszkópiás mérőrendszerekkel oldottuk meg. A méréshez a szűrőágot terheletlen állapotból indítjuk, így lehetséges az egyes izotópokra a retenciós idő kimérése.

B. Az eljárás elve

Az adott ág ki- ill. bemenetén mért spektrumok megfelelő kiértékelésével kapjuk az egyes nemesgáz-izotópokhoz tartozó aktivitás értékeket, jelöljük ezt az i izotóp esetében A_{im} -el. A mintatartó edény térfogata legyen V . Egy ciklusidő alatt mért aktivitás-koncentráció az i izotópra nézve:

$$a_i = \frac{A_{im}}{V} \quad (1)$$

Ez az aktivitás-koncentráció érték megegyezik az adszorberre kerülő levegőben az i izotóp aktivitás-koncentrációjával, tekintettel arra, hogy a kérdéses izotópok gázok, így a mintavételezéskor esetlegesen fellépő fajtázódástól eltekinthetünk.

Az adszorberre időegység alatt jutó i izotóp aktivitását (A_i) az adszorberre jutó levegő térfogatáramának (F_{be}) ismeretében az aktivitás-koncentrációból egyszerűen számíthatjuk:

$$A_i = a_i * F_{be} \quad (2)$$

Az adszorberről időegység alatt lejövő aktivitás értéket (A_i^{ki}) hasonlóan számíthatjuk a kimeneti spektrumok kiértékelésével.

Az irodalom [5] alapján az adszorbernek egy adott izotópra vonatkozó maximális retenciós ideje (t_{max}^i) az az időtartam, ami alatt az adszorber bemenetére kerülő izotóp - szilárd-gáz adszorpció/deszorpció dinamikus egyensúlyok által visszatartva - a kimeneten megjelenik. Ha ábrázoljuk az A_i^{ki} értékét az időben, akkor elméletileg egy határértékhez simuló görbét kapunk, ha a bemeneti térfogatáram állandó. Regenerált adszorber ág esetében az indulás időpontjától e határérték eléréséig eltelt idő megadja t_{max}^i értékét. Ez az érték fordítottan arányos az ág terhelésével. A fenti egyszerű számítás csak akkor engedhető meg, ha a terhelés a vizsgálat ideje alatt gyakorlatilag állandó szinten van. Az így mérhető maximális retenciós idő az adszorber ág technikai minősítése szempontjából az egyik legfontosabb paraméter. Az ideálisan működő adszorber esetében ennek az időnek akkorának kellene lenni, hogy ez alatt az i izotóp gyakorlatilag teljesen elbomoljon.

A maximális retenciós idők kimérésével meghatározhatjuk az adszorber ág izotópspecifikus dinamikus adszorpció tényezőjét az irodalmakban [5, 6] levezetett összefüggés segítségével:

$$k_i = \frac{t_{\max}^i F_{be}}{m} \quad (3)$$

ahol

$t_{\max}^i$ - adott izotópra vonatkozó maximális retenció idő (h)

F_{be} - adszorberre jutó levegő térfogatárama (m^3/h)

m - az adszorber széntöltetének tömege (t),

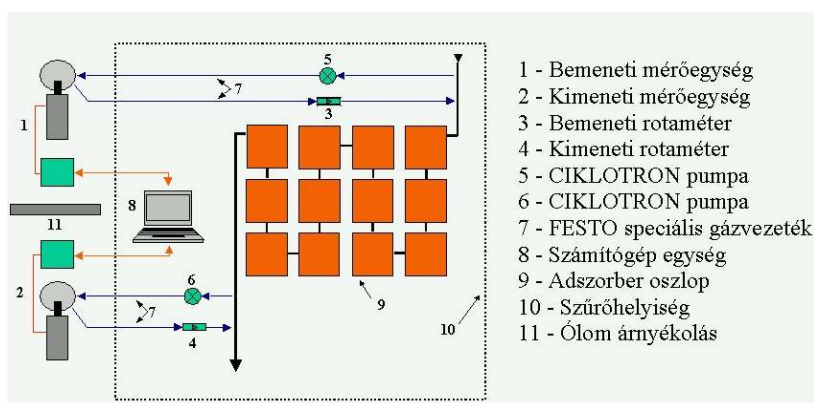
A dinamikus adszorpció tényező számértéke azt a levegő térfogatot adja meg, amelyből a szén egy-ségni tömege az adott izotópot biztosan kiszűri. Használata a szén jellemzésére azért elterjedt, mert ez - a retenció idővel ellentétben - független a terheléstől, és csak a szén típusának és pillanatnyi állapotának a függvénye. Ezt a paramétert adják meg az egyes gyártók is termékük kapacitásának jellemzésére.

C. A mérőrendszer telepítése

A mérési geometria kiválasztását a radioaktív hiteles anyagminták (RHA) elérhetősége nagyban befolyásolta. Mivel gáz halmazállapotú, hiteles radioaktív sugárforrás az OMH által rendszeresített lekerekített, üreges hengerekben állt rendelkezésre, ezért a mérés megvalósításához hasonló geometriai paraméterekkel rendelkező Marinelli edényeket használtunk.

A spektrumok felvételét, kiértékelését és tárolását a CANBERRA gyártmányú, hordozható félvezető detektorral ellátott INSPECTOR rendszerekkel végeztük. Ezt az indokolta, hogy a mérőrendszer lehetőséget ad több mérőhely szimultán kezelésére egyetlen számítógép segítségével. Ehhez a mérést megfelelően irányító program megírására volt szükség a Genie-PC és az REXX nyelv nyújtotta támogatások felhasználásával. Az eredeti mérési módszer szerinti elrendezést az 1. ábra mutatja.

1. ábra Retenció mérés elrendezése az eredeti mérési módszer esetén



III. A RETENCIÓ MÉRÉSI MÓDSZERÉNEK TOVÁBBFEJLESZTÉSE

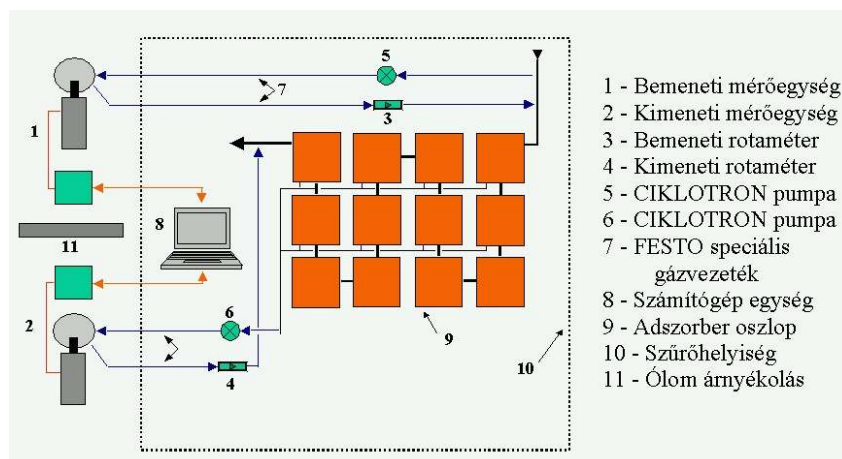
Az előzőekben ismertetett mérési eljárás az adszorber szűrők vonatkozásában sajnos csak az Ar és a Kr izotópokra vonatkozó retenció tényező kimérését tette lehetővé. Ennek oka az volt, hogy az adszorberek előtti zeolit töltetű gázszárítók kimerülése miatt az adszorberek maximális üzemideje 2-3 hét, ami a Xe front áttörésére nem elegendő.

Szükség volt tehát olyan mérési módszer kifejlesztésére, amely lehetővé teszi a Xe izotópokra vonatkozó hatósági kritériumnak való megfelelés ellenőrzését is.

Az új módszer kifejlesztését az adszorber kialakítása tette lehetővé. Az adszorber 12 db sorosan kapcsolt tartályból áll. Mindegyik tartály alsó fordító kamráján egy menetes csomák található. A csomakokon ke-

resztül az adott tartályból gázmintát lehet venni, és így követni lehet az adszorbereken a frontok előrehaladását. Sajnos a tartályok elhelyezése miatt gázmintákat csak az 1., 2., 5., 8. és 11. tartályokról lehet venni, de ez nem befolyásolja az új módszer alkalmazhatóságát. A méréshez használt berendezések teljes mértékben megegyeznek a korábbi mérési módszernél használtakkal, a különbség a mintavételi helyekben és az értékelés módszerében van. Az új mérési módszer szerinti elrendezést a 2. ábra mutatja.

2. ábra Retenció mérés elrendezése az új mérési módszer esetén



Az egyes helyeken a fenti izotópokra mért aktivitás függését a mintavételi helytől (a szorbens ágy mélységétől) az egyszerű radioaktív bomlás kinetikája és a (3) egyenlet kombinálása eredményeként a következő képlet segítségével számíthatjuk:

$$A_i = A_1 \cdot e^{-\frac{k \cdot m_i \cdot \ln(2)}{F \cdot T_{1/2}}} \quad (4)$$

ahol:

A_1 – az első adszorberen mintavételezett gázban mérhető aktivitás (MBq)

A_i – az i adszorberen mintavételezett gázban mérhető aktivitás (MBq)

k – az adott izotópra jellemző dinamikus adszorpciós tényező (m^3/t)

m_i – az i -k mintavételezési helyhez tartozó adszorbens tömege (t)

F – az ágy terhelése a mérés időpontjában (m^3/h)

$T_{1/2}$ – az adott izotóp felezési ideje (h)

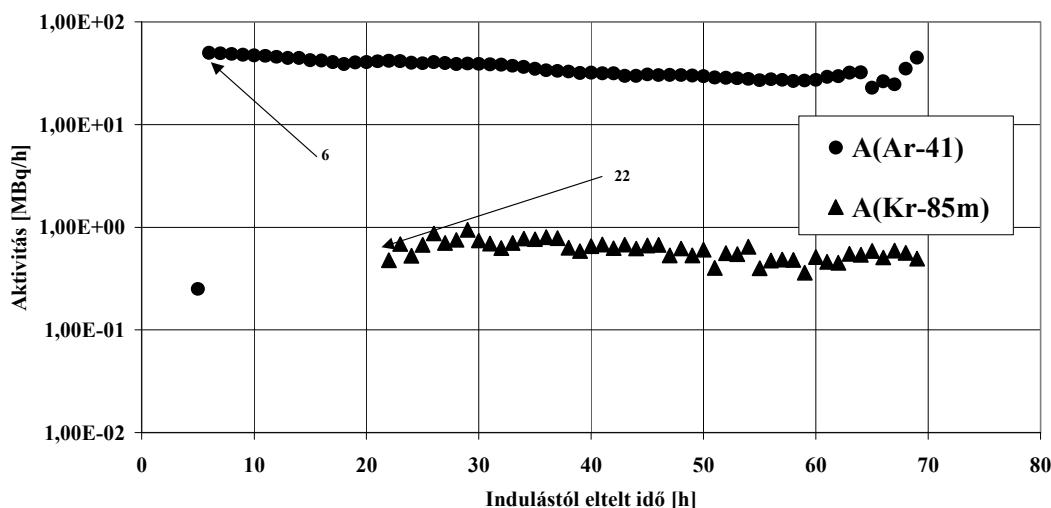
A kiértékelés elve a következő. Az egyes mintavételi pontokhoz tartozó adszorber tömeg (m_i) függvényében ábrázoljuk az adott izotópra jellemző fotocsúcs alapján meghatározott nettó intenzitás, vagy megfelelő hatásfokkalibráció esetén, az aktivitásértékek természetes alapú logaritmusát. Így ábrázolva a mért pontok egyenest kell hogy meghatározzanak, amelynek meredeksége illesztéssel meghatározható. A meredekségből az adott izotópra jellemző dinamikus adszorpciós tényező (k) az ágy terhelésének ismeretében (F) számítható.

A módszer alkalmazásának bizonyítására elvégeztük a 01TS70N002-es retenciós ág vizsgálatát a régi és az új módszer segítségével is.

IV. A 01TS70N002-ES ÁG MÉRÉSE AZ EREDETI MÓDSZER SZERINT

A gáztisztító rendszerben elvégeztük az eredeti mérési módszer szerint a dinamikus adszorpciós tényező meghatározását Kr-ra. Az izotópszelektív aktivitáskoncentrációk változását az eltelt idő függvényében az alábbi ábra mutatja.

3. ábra 01TS70N002 ág kimenete (folyamatos mintavételezés, óránkénti mérés). Az ábrán nyilak jelzik az egyes frontokhoz tartozó retenciós időket (6 ill. 22 óra).



Mivel a Kr-85m front felfutása az aktivitási viszonyok miatt nem volt kimérhető, így az első ponthoz tartozó időt vettük a retenciós időnek ($t = 22$ h), amelyből a dinamikus adszorpciós tényező (k) a (3) összefüggés alapján számítható.

Az adszorber széntöltetének tömege 11 t, az adszorber terhelése $21,6 \pm 1,2$ m³/h volt. Így k -t m³/t egységben kapjuk meg, ami megfelel a cm³/g egységnek.

A Kr-85m izotópra számított dinamikus adszorpciós tényező értéke: $k = 43 \pm 3$ cm³/g. A tényező hibáját ebben az esetben F és t hibájából számítjuk.

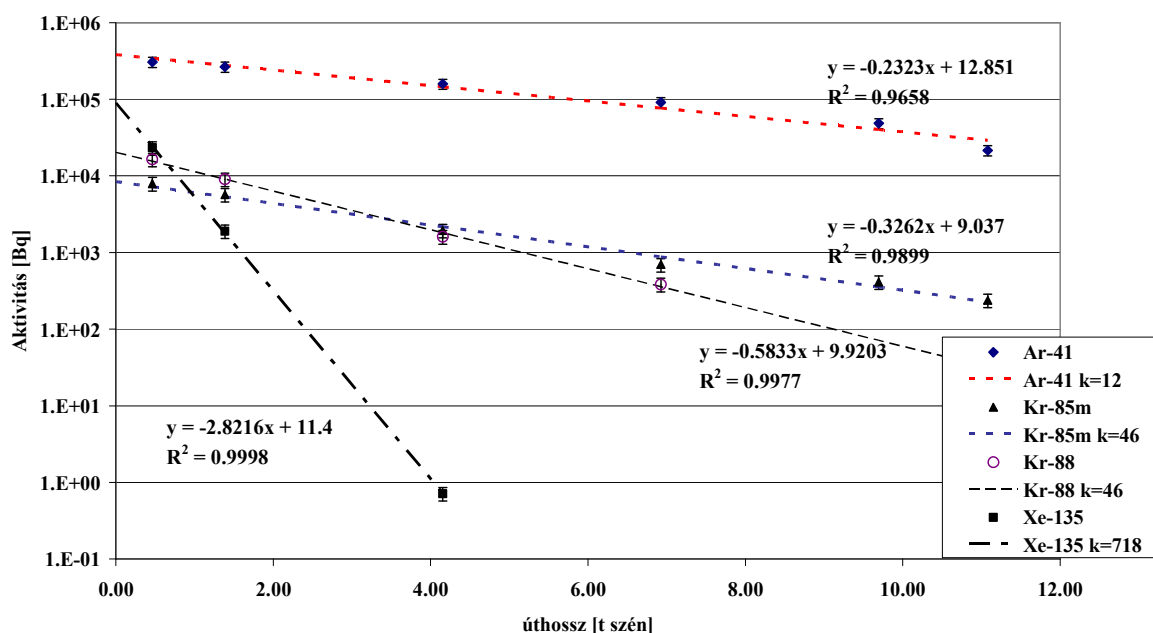
Az Ar-41 izotóp aktivitása is mérhető volt az adszorberen és így szerepel a 3. ábrán. Az Ar-41 izotópra nincs hatósági kritérium előírva, lévén aktivitásának nagysága csak a Kr és Xe izotópok aktivitásának alacsony értéke mellett jelent számottevő tényezőt. Előbbiek miatt a mérési eredmények értékelésénél az Ar-41 izotópra vonatkozó dinamikus adszorpciós tényező értékelésére nem került sor.

V. A 01TS70N002-ES ÁG MÉRÉSE AZ ÚJ MÓDSZER SZERINT

A Kr-85m izotóp retenciós idejének fentebb ismertetett módon történő megmérését követően, az egyes adszorbereken kialakított mintavételi csomópontokon keresztül vettünk mintát az Ar-41, Kr-85m, Kr-88 és a Xe-135 izotópok méréséhez. A mérési eredményeket a 4. ábra mutatja be.

Az ábrán jelölt mérési pontokra, amelyek az egyes mintavételi helyekhez tartozó adszorber töltet tömegének felelnek meg, a (4) egyenlet logaritmizálásával, lineáris regresszió alkalmazásával egyenes illeszthető, melynek a meredekségéből k számítható. Szaggatott vonallal berajzoltuk az illesztett egyeneseket, az illesztés jóságára jellemző regressziós paraméter négyzetét és az illesztés eredményeként kapott k értékeket is.

4. ábra 01TS70N002 mérési eredményei



VI. ÉRTÉKEKELÉS

A retenciós szűrők hatásfokának mérésére kifejlesztett eredeti módszer a Xe mérésére nem volt alkalmas. Ezen kívül a módszer hátránya, hogy ha az aktivitásviszonyok kedvezőtlenek, akkor a kripton front felfutása nem mérhető ki pontosan, mely növeli a retenciós idő mérésének bizonytalanságát. Ez az új módszer esetében nem jelentkezik.

Az új mérési módszer mérési eredményeinek kiértékelésénél alkalmazott egyenlet (4) helyességét jól bizonyítja, hogy a mért értékek logaritmusára illesztett egyenesek valamennyi esetben kitűnő illeszkedést mutattak ($R^2 > 0,95$). Az új módszer elvi alapja tehát helyes.

A Kr-85m-re kapott k érték ($45,6 \pm 3,6 \text{ cm}^3/\text{g}$) hibahatáron belül megegyezik az áttörési front kimérésével kapott értékkel ($43 \pm 3 \text{ cm}^3/\text{g}$), amely bizonyítja, hogy az új módszer megfelelően alkalmazható.

Az új módszer alkalmazásával lehetőség van arra, hogy a rövidebb felezési idejű Kr-88 izotópra is meghatározzuk k értékét, amely ha eltekintünk az izotópeffektustól, meg kell hogy egyezzen a Kr-85m-re kapott értékkel. Ez jelen esetben kitűnő egyezést mutat ($46,1 \pm 3,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ez lehetőséget ad az új módszerrel kriptonra meghatározott k érték ellenőrzésére is, amely megnöveli az új módszer megbízhatóságát a régihez képest.

Az új módszerrel a xenonra meghatározott k érték $718 \pm 79 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A régi módszer a szűrőág egészének retenciós képességét jellemezte, míg az új módszer segítségével annak egészét is, valamint részeit is külön-külön mérni tudjuk.

IRODALOM

- [1] Paksi Atomerőmű Végleges Biztonsági Jelentés (VBJ) 2004.
- [2] Á.Vincze, G.Volent, J.Solymosi: A procedure for the continuous control of the retention properties of gas adsorber systems. J.Radioanal.Nucl.Chem. Vol.218, No.1. (1997) pp:81-85.
- [3] Solymosi József, Vincze Árpád, Zrínyi Miklós: Gáztisztító rendszerek retenciós tulajdonságainak folyamatos ellenőrzésére szolgáló eljárás kifejlesztése és megvalósítása. Kutatási-fejlesztési jelentés 1994., Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszék.
- [4] Bacsó Gábor: A hidrogén égető és a gáztisztító rendszerek. Technológiai leírás. PA Rt. 1984.
- [5] Solymosi József, Vincze Árpád, Nagy Lajos György: Gáztisztító rendszerek retenciós tulajdonságainak vizsgálata. Kutatási-fejlesztési jelentés 1993., Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszék
- [6] Floyd F Momyer: The radiochemistry of rare gases. National Academy of Sciences-National Research Council - US Atom Energy Agency, 1960.