

06.75.24

CNEA AC-24/75

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

CONTROL Y TRATAMIENTO DEL MEDIO REFRIGERANTE PRIMARIO

E. Díaz - H. Rascón

(Depto. Seguridad y Radioprotección)

Buenos Aires-Argentina

1975

Generalidades: Como medio refrigerante del sistema primario se utiliza agua pesada (D_2O), debido a su menor captura neutrónica con relación al agua liviana.

Debido a las altas presiones (115 at.) y temperaturas (temperatura media $277^\circ C$), el agua pesada debe cumplir una serie de requisitos para evitar el deterioro de la instalación.

El agua pesada está en contacto con los siguientes materiales:

- Aceros inoxidables austeníticos al Cr-Ni: Tuberías del sistema primario.
- Zircaloy 4: Vainas de elementos combustibles.
- Incoloy 800: Tubos del generador de vapor.
- Aceros al cromo: Accesorios.

Se consideran los controles químicos y los controles radioquímicos.

1. Controles químicos:

1.1. pH y pD: El agua pesada tiene una constante de dislocación menor a $20^\circ C$ que el agua liviana; por lo tanto, el pD es distinto al pH. Por ejemplo, a un valor de pH igual a 7 corresponde un pD igual a 7,4, medido en el peachímetro común, es decir, a cualquier medición que se efectúe de pD con un peachímetro común se le deberá agregar el valor 0,40.

Se conoce que, en medio alcalino, se obtiene una mejor solubilización de los productos de corrosión en el agua pesada y lógicamente se facilita una migración de estos productos, desde la zona más caliente (reactor) a la de menor temperatura (generador de vapor), evitando de esta forma que estos productos permanezcan en la zona de flujo neutrónico donde se activarían. Esta alcalinización se efectúa con hidróxido de litio (OHLi).

Generalmente, a este tipo de reactores, se les adiciona boro en la fase inicial de operación. El boro constituye un "veneno" neutrónico, reduciendo la reactividad en esta primera fase (núcleo fresco).

El boro en contacto con el agua pesada, a alta temperatura, se convierte en ácido deuterobórico (D_3O_3B), que lógicamente, produce al ionizarse una disminución del pD.

En la CNA. se mantiene una concentración de litio cercana a 1 ppm. Este, en forma de OHLi deuterado, mantiene el pD del sistema primario entre 8,5 y 9,9 a pesar del contenido de boro.

De acuerdo a los trabajos de P. Cohen, al operar por encima de pD igual a 8, se reducen las pérdidas metálicas por corrosión a la mitad.

1.2. Oxígeno: El contenido de O_2 en el sistema primario, debe permanecer por debajo de 20 ppb. Su presencia, se puede producir por entrada desde el exterior o por radiólisis (es decir, descomposición de la molécula de agua pesada por efecto de la radiación).

Los neutrones lentos son capturados y generan rayos γ de 2,2 Mev, los cuales descomponen la molécula de D_2O .

El oxígeno se puede eliminar: 1) Por un proceso físico de desgasificado, previa recombinación del deuterio con el oxígeno para evitar pérdidas de deuterio (D_2); 2) Por agregado de hidracina (N_2H_4) deuterada, que reduce el oxígeno libre; 3) Por agregado de hidrógeno sin desgasificar. Este hidrógeno reduce el oxígeno libre.

El oxígeno rompe el equilibrio que se produce entre la magnetita y los complejos de Fe^{++} (en forma de hidróxido) y por lo tanto, se forma Fe^{+++} que no responde a las consideraciones de solubilidad. También produce un gran ataque al Zircaloy y corrosión selectiva.

En la CNA, el contenido de oxígeno se encuentra debajo de 1 ppb.

1.3. Cloruros (Cl^-): Los iones cloruros se deben mantener por debajo de 200 ppb. Por ello, las resinas del sistema de limpieza del medio primario tienen una estructura especial, habiendo sido refinadas para la eliminación de los restos de cloruros. Así, las resinas aniónicas deben contener, humedecidas, menos de 50 mg Cl^- /litro resina húmeda y las catiónicas, menos de 10 mg Cl^- /litro resina húmeda.

Los cloruros producen, en concentraciones cercanas a 500 ppb, para 100 atmósferas de presión, agrietamientos intercristalinos en los materiales austeníticos, conocidos como "corrosión bajo tensiones".

Es necesario, por lo tanto, controlar cuidadosamente el contenido en cloruros del agua pesada de reposición. El contenido de la misma no debe superar 50 ppb.

1.4. Agua liviana (H_2O): Su contenido en exceso, en el agua pesada, debido a la absorción neutrónica que produce, disminuye el grado de quemado de los elementos combustibles. En la CNA se cargó el circuito primario con agua pesada de un contenido de 99,76 mol %. O sea con un contenido de agua liviana de 0,24 mol %. Debido al sistema de enriquecimiento por destilación del refrigerante primario, el contenido actual de agua pesada es de 99,86 mol %, es decir, el de agua liviana se ha reducido a 0,14 mol %. Como consecuencia, se ha logrado un mejoramiento en el quemado del combustible.

1.5. Sílice (SiO_2): Su concentración debe permanecer por debajo de 4 ppm. El problema que presenta en mayores concentraciones, es que precipita con productos de corrosión formando geles radioactivos o silicatos (combinándose con estos productos de corrosión), depositándose sobre los elementos combustibles o en los generadores de vapor, disminuyendo así el intercambio calórico. También, al producirse este fenómeno, se concentra la actividad en los puntos de depósito.

Su valor en el agua pesada de reposición debe ser menor de 50 ppb. El contenido de sílice no puede ser extraído en el circuito de limpieza principal, sino en el circuito de limpieza auxiliar, pues el primero tiene resinas aniónicas débiles que permiten pasar el boro, yodo y la sílice.

1.6. Nitrógeno (N_2): Su contenido, debe ser menor que 10 ppb; su incorporación puede deberse al secado de los elementos combustibles o al agregado de N_2H_4 . Se elimina por desgasificado, y el problema que produce es que, a alta temperatura y presión, forma ácido nítrico, con la consiguiente corrosión.

1.7. Deuterio libre (D_2): Su contenido, en régimen permanente, es inferior a 6 ppm. Al principio se forma debido a que el metal, reacciona con el oxígeno del agua pesada dejando el deuterio en libertad; esta reacción disminuye gradualmente, pues el óxido metálico, protege al metal de un ulterior ataque.

Por encima de 6 ppm, el D_2 ataca al Zircaloy 4 combinándose con el Zirconio (Zr), dando hidruros deuterados. Por ello, es que no se recurre a él para eliminar el oxígeno del sistema primario.

No conviene disminuir su contenido por debajo de 100 ppb, pues se podrían producir pérdidas por desgasificado y por consiguiente pérdidas de agua pesada.

1.8. Conductividad: La conductividad del agua pesada pura es menor de $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$. El valor de la misma da idea de las impurezas iónicas que contiene. No resulta conveniente superar $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ pues este valor indicaría el agotamiento de los filtros de resinas de lecho mezclado que purifican el sistema de agua pesada.

1.9. Productos de corrosión disueltos: Se incorporan al agua pesada iones de Fe^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} y Ni^{++} producidos por corrosión, siendo eliminados por filtros de resinas iónicas (lecho mezclado), con los cuales se mantiene la concentración de los mismos por debajo de 100 ppb.

Pueden existir productos en suspensión cuyo tamaño sea mayor de 10 micrones los que son retenidos por filtros mecánicos.

II. Controles radioquímicos

Tiene por finalidad:

- a) comprobar la efectividad de la purificación del medio primario;
- b) detección de posibles defectos de los elementos combustibles;
- c) información para la protección radiológica.

Se pueden considerar tres grupos de productos controlables:

- a) Productos de activación del agua pesada: Tritio (H^3), Sodio (Na^{24}).
- b) Productos de fisión (del combustible U natural): isótopos de Iodo (I), Xenon (Xe) y Cesio (Cs). Neptunio (Np^{239}).
- c) Productos de corrosión activados: Mn 54, Co 58, Co 60, Fe 59, Zr 95, Zr 97, Sb 122 y Sb 124.

II.1. Productos de activación del agua pesada

Tritio (H^3): Es un emisor puro de baja energía que se produce por reacción (n, γ) con el deuterio. Mientras se encuentre confinado dentro del circuito primario, no presenta problemas radiológicos.

Los mismos aparecen cuando existen derrames o pérdidas, evaporándose e incorporándose al organismo por inhalación o a través de la piel.

El contenido actual de tritio en el agua pesada es de 2000

Ci/ml, esperándose una concentración de equilibrio, al cabo de 40 años de aproximadamente 40.000 $\mu\text{Ci/ml}$.

Sodio (Na 24): Se produce como vestigio de la regeneración de las resinas aniónicas con hidróxido de sodio. Al aparecer en el agua pesada, por reacción n, γ del sodio natural, se produce Na-24. Una parte del mismo se elimina por acción de las resinas catiónicas.

11.2. Productos de fisión:

11.2.a.) Gases nobles de fisión Xe-133, Xe-135, Kr 85m, Kr-87 y Kr-88:

Cuando su contenido aumenta se eliminan por desgasificado. Debido a su semi-período más largo (182 horas) es posible detectar el Xe-133, mientras que en general los kriptones se encuentran en menor concentración y su vida media es relativamente corta, excepción hecha del Kr-85, que es prácticamente un emisor puro de 10 años de semi-período.

11.2.b.) Isótopos del yodo (I-131; I-132; I-133; I-134; y I-135):

Su control permite detectar modificaciones en el estado de las vainas de los elementos combustibles.

Puede demostrarse que en régimen estacionario de potencia, la relación de concentraciones de I-131 a I-133 debe mantenerse dentro de un determinado valor, en el caso de no existir averías en las vainas del combustible. También un incremento de la concentración de yodo I-131 durante el arranque o durante la detención de la Planta, es indicador del mismo fenómeno. Por otra parte, su determinación indica el estado radiológico de las instalaciones, sobre todo, en casos de reparación. Se trata de un radionucleído de elevada radiotoxicidad. Los isótopos mencionados pueden ser eliminados por medio de resinas aniónicas fuertes.

11.2.c.) Isótopos del Cesio (Cs-137, 136 y 134): Pueden aparecer por deterioro de los elementos combustibles hacia el fin de la vida útil de los mismos. Resultan muy difíciles de eliminar, pues las resinas catiónicas de los sistemas de limpieza están saturadas de

Li. Por otra parte, el Cs-137 tiene un gran semiperíodo, lo que hace que, junto a su energía asociada, constituye un nucleído de fácil detección (decaimiento rápido en relación a éste de los otros productos de fisión).

11.2.d.) Estroncio (Sr-90): El pasaje a través de elementos combustibles averiados del estroncio 90 es mucho menor que en el caso del Xe, I, Cs, por lo tanto se debe esperar la aparición del Sr-90 cuando el Cs-137 se encuentre en concentraciones medibles. El Sr-90 se encuentra en relación de 1 o 2 órdenes de magnitud con respecto al Cs-137. Debe hacerse notar su elevada radiotoxicidad.

11.2.e.) Neptunio (Np-239): Se forma por fisión del uranio-238 (n, γ). Para que pase Np-239 al agua pesada, ésta debe estar en contacto directo con el uranio (lixiviación).

Del Np-239 por desintegración β se forma el Pu-239 (plutonio) de elevada toxicidad. El Np-239 aparece cuando se efectúa el cambio de elementos combustibles por "ensuciamiento" exterior de las vainas (contaminación con uranio durante la fabricación). Para su evaluación es necesario debido a su baja energía, una separación radioquímica preliminar de los restantes radionucleídos.

Tanto el Pu como el Np, pueden ser eliminados mediante resinas catiónicas fuertes.

III. Productos de corrosión activados: Los principales son: Por reacción (n, γ) a partir del hierro se forma el Fe-59 y por reacción (n, p) el Mn-54 y Mn-56; todos son emisores γ fácilmente medibles. Se pueden eliminar por acción de resinas catiónicas.

A partir del níquel, por reacción (n, p) se obtiene Co-58, siendo éste el radionucleído predominante entre los productos de activación, no ofreciendo su detección dificultad alguna.

A partir del cromo, por reacción (n, γ) se obtiene Cr-51, cuyas magnitudes son similares en concentración al Co-58.

El Co-60, junto al Co-58, son los mayores responsables de intensidades de radiación gamma de larga duración.

El Zirconio disuelto en el agua pesada, por radiación neutrónica, se transforma en Zr-95 y Zr-97. Sus concentraciones son muy pequeñas, siendo necesario para medirlos aplicar procedimientos

especiales de separación. También se pueden formar por fisión del U-235 y Pu-239, pasando debido a averías de las vainas al circuito primario.

Cuando existen vestigios de antimonio, por radiación neutrónica se forman Sb-122 y Sb-124 de intensa actividad gamma.

Los elementos comentados pueden depositarse en las rugosidades de las cañerías y también en el caso de válvulas y bombas, produciendo allí altas concentraciones de actividad. Valores típicos en las inmediaciones del circuito primario: 1 a 3 R/h. Se espera encontrar en la parte superior de los filtros de lecho mezclado próximo a su agotamiento una exposición en contacto de 200 a 300 R/h.

Los elementos citados pueden ser eliminados del medio refrigerante por filtros de resinas catiónicas.

Una forma de separar estos elementos para su análisis, es por filtración, a través de membranas de 0.1 micrón y luego arrastrar de los filtros los componentes diluibles, por medio de sustancias portantes. Luego de la separación, un método de evaluación más frecuente es la espectrometría gamma.