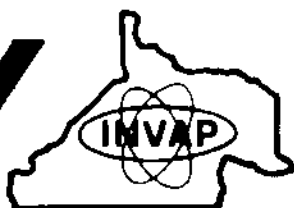


INVAP

DISEÑO DE TECNOLOGIA ESPECIFICA



F.P. Moreno 1089
Casilla de Correo 961
8400 - S.C. de Bariloche
RIO NEGRO - ARGENTINA

Teléfono: 54 - (944) - 23341
Télex 80739 INVAP - AR
Telefax 54 - (944) - 23051

L. García Ródenas, S.P. Ali y S.J. Liberman

Departamento Química de
Reactores. Comisión Nacional de
Energía Atómica. Avda. del
Libertador 8250 (1429) Buenos
Aires, Argentina.

Accidente por pérdida de refrigerante. Evolución de hidrógeno por radiolisis en mezclas de agua liviana y pesada.

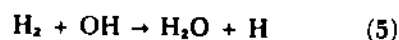
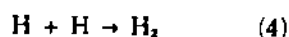
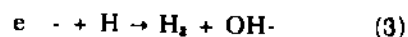
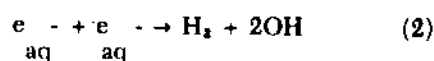
Accident by loss of refrigerating. Development of hydrogen by radiolysis in mixture of heavy and light water.

At nuclear accidents in reactors by loss of refrigerating (LOCA), its very important the fact of hydrogen production by water radiolytic decomposition and structural materials oxidation. The hydrogen concentration mustn't be over 4%, that's the security bound to form an explosive mixture with the air oxygen. This study has brought out the hydrogen radiolysis profits (at all its isotopes) in mixing of H₂O y D₂O. At this the profits shows a time of 21±3 days for the concentration come to the dangerous bound of 4%.

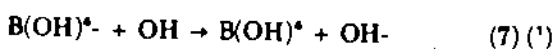
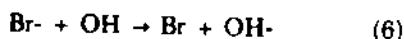
Introducción

La producción de hidrógeno en un reactor nuclear, consecuencia de la descomposición radiolítica del agua y de la oxidación de los materiales estructurales, es un dato de gran interés en estudio de accidentes por pérdida de refrigerante (LOCA). La concentración de dicho gas no debe exceder el 4% en volumen, límite de seguridad para la formación de una mezcla explosiva con el oxígeno del aire.

La formación radiolítica de hidrógeno por irradiación del agua está principalmente determinada por las siguientes reacciones:



Durante la operación normal del reactor, donde no hay posibilidad de escape de gas hidrógeno (este término implica al elemento e incluye a todos sus isótopos), se llega a un estado estacionario en donde la velocidad de la reacción de retroceso (5) iguala a las de formación (reacciones 1 a 4). En caso de LOCA, el hidrógeno ya no continúa disuelto en el agua del reactor y se escapa de la fase líquida, con lo que se disminuye la velocidad de la reacción (5) y se aumenta la concentración de hidrógeno en el recinto del reactor. Cualquier otro factor que disminuya la concentración de las especies reaccionantes en la reac. (5), como ocurre en presencia de capturadores de OH, indicado por las reacciones (6) y (7), por ejemplo, disminuye la velocidad de retroceso y aumenta la concentración de hidrógeno en el medio.



Si bien la reacción (6) sólo es ilustrativa para mostrar el efecto de captura de radicales OH, la reacción (7) es de gran importancia para interpretar el comportamiento radiolítico en un reactor de agua presurizada.

Los cálculos de LOCA que se han hecho hasta el presente han utilizado rendimientos radiolíticos relativamente arbitrarios, ya sea el valor atribuido a la producción de D_2 , en D_2O (2) o bien un rendimiento intermedio entre lo que se observó para soluciones de ácido bórico en H_2O y D_2O puros en condiciones cercanas a LOCA (1).

Hasta el presente no existen datos de rendimientos radiolíticos de hidrógeno (en las diversas formas isotópicas en las que se produce) en mezclas de agua liviana y pesada en condiciones similares a LOCA, y ése es precisamente el objeto de este estudio.

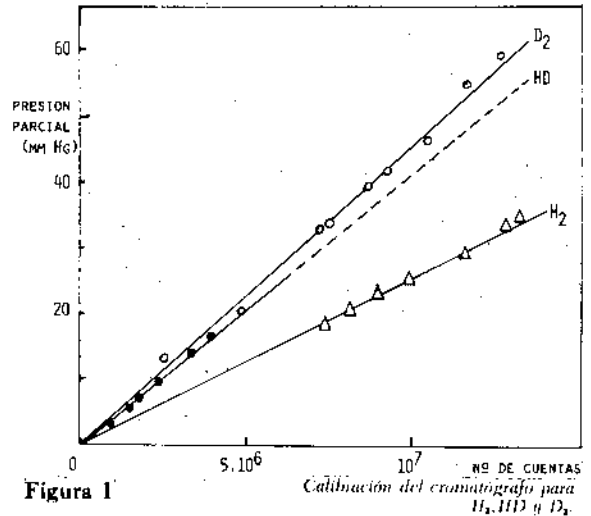
Hemos determinado por cromatografía gaseosa los rendimientos radiolíticos de H_2 , HD y D_2 producidas en mezclas de H_2O y D_2O . Como primera etapa, para conocer la producción de la mezcla isotópica en las condiciones más desfavorables, es decir, en donde se suprime totalmente la reacción (5), lo que ocurre en presencia de KBr $10^{-3}M$, se hicieron medidas de rendimientos radiolíticos primarios en todo el rango de fracciones de mezcla de H_2O y D_2O . Luego se determinaron los rendimientos radiolíticos de cada uno de los componentes en una solución simulando LOCA.

Estos datos permitirán realizar una estimación más realista que la actual de la evolución de hidrógeno en función del tiempo para un PHWR, en condiciones de LOCA; así como también son de interés para conocer en más detalle el efecto que produce la mezcla de agua liviana y pesada en la composición del gas formado.

Experimental

Se utilizó agua liviana y pesada tridestiladas y en todos los casos drogas no deuteradas de grado analítico, dado que la degradación introducida por éstas en el agua pesada es completamente despreciable. La composición de las mezclas de agua liviana y pesada utilizadas fue determinada por picnometría.

La separación de H_2 , HD y D_2 se realizó utilizando un cromatógrafo Varian modelo VISTA 44 con columnas de 6 m de longitud y 1/8" de diámetro, rellenas de alúmina, con fase estacionaria de hidróxido férrico y sumergidas en nitrógeno líquido



(-196 C) (3). Se utilizó neón como gas portador, una velocidad de flujo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ y un detector de conductividad térmica.

La calibración de hidrógeno y deuterio se realizó utilizando gases al 99.99% de pureza y determinando la respuesta del cromatógrafo en función de la presión parcial de cada uno de ellos. En el caso de la calibración para HD, se utilizaron mezclas de H_2+HD+D_2 producidas por electrólisis de D_2O degradada y por diferencia se determinó la concentración de HD, conociendo la presión total de la mezcla.

Los rendimientos radiolíticos de cada uno de los gases G (número de moléculas producidas por cada 100 eV de energía absorbida), se midieron utilizando ampollas de aproximadamente 7 cm^3 , provistas de una llave para realizar la conexión al cromatógrafo luego de la irradiación. Las ampollas contenían la solución en atmósfera de helio a 760 mm de mercurio de presión, de modo de tener una relación volumen de gas/líquido 1/1 y fueron expuestas a dosis entre 50 y 200 krad en el Gammacell 220 del Centro Atómico Ezeiza.

Cada valor de G se obtuvo a partir de la pendiente, evaluada por cuadrados mínimos, de los gráficos de concentración del gas en función de la dosis, utilizando como mínimo diez determinaciones experimentales independientes.

Se utilizaron soluciones de KBr $10^{-3} M$ para diferentes contenidos de D_2O/H_2O , de modo de evitar la reacción de retroceso entre los radicales OH⁻ y el hidrógeno formado (reacción (5)) y obtener

de esa manera rendimientos radiolíticos primarios. También se utilizó una solución de ácido bórico 2×10^{-3} M a $p(H+D)=8,4$ y fracción de átomos de deuterio $n = 0,46$ para reproducir condiciones similares a LOCA.

Definimos $p(H+D)$ como el valor de $-\log(H+D)$ donde H y D corresponden a las actividades de cada una de las especies en solución.

El pH fue determinado en la forma usual utilizando un pHmetro Metrohm 672 calibrando el electrodo con soluciones buffer de pH 6 y 9. El pH de la solución de ácido bórico fue ajustado por agregado de solución de LiOH y luego calculado el $p(H+D)$ de acuerdo a (I).

$$p(H+D) = pH + \frac{pK_w - pK_a}{w} \quad (I)$$

donde pK_w es el producto iónico de la mezcla H_2O/D_2O para la fracción de átomos de deuterio n dada por la relación empírica (II) (*) y pK_a el producto iónico para agua pura = 13.994 a 25 C.

$$pK_w = pK_w + 0,7282 n + 0,0512 n^2 + 0,0826 n^3 \quad (II)$$

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la respuesta del cromatógrafo en función de la presión parcial de H_2, D_2 y HD.

La Figura 2 ilustra el tipo de cromatogramas que se obtuvieron en 10^{-3} M KBr para diversas mezclas de H_2O/D_2O , correspondientes a una dosis de 170 krad. Se puede observar que para valores de n cercanos a 0,5 (Fig. 2b) se detecta poca concentración de deuterio; dicha concentración se incrementa para valores mayores de n , como puede verse en la Fig. 2c, mientras que para $n < 0,5$ (Fig. 2a) no se observa ninguna señal y se incrementa en forma apreciable el hidrógeno producido.

La Figura 3 muestra el rendimiento radiolítico de cada uno de los gases formados y el total, en línea punteada, como suma de los anteriores, con sus correspondientes errores, en función de la fracción de átomos de deuterio en la mezcla en soluciones 10^{-3} M de KBr.

Se puede observar que el aumento del rendimiento radiolítico del D_2 con la fracción de átomos de deuterio es mucho menos marcado que para el caso similar del H_2 con la fracción de átomos de hidrógeno. Por otra parte la meseta que se observa para el caso de los rendimientos de HD muestra

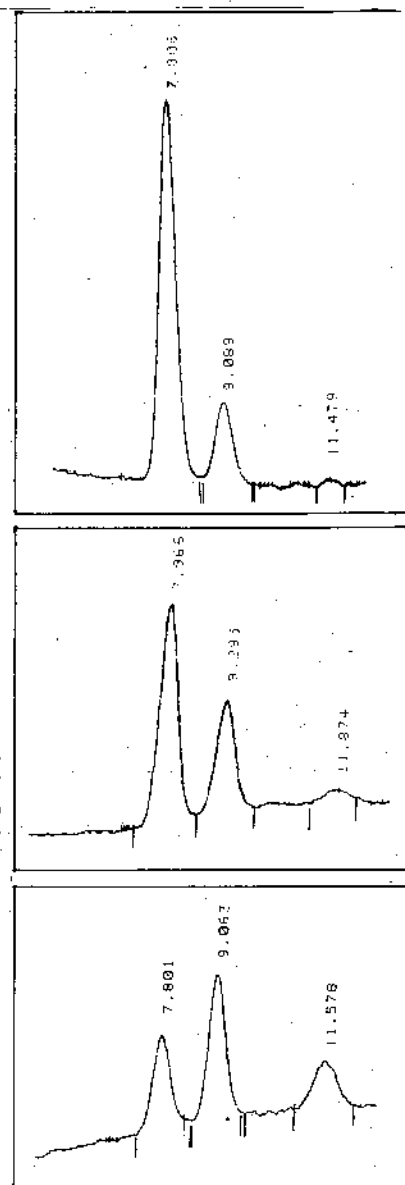


Figura 2
Cromatogramas de formación radiolítica de H_2, HD y D_2 a 170 krad en mezclas de H_2O/D_2O en KBr 10^{-3} M.

un relativo enriquecimiento en la proporción de esta especie para fracciones mayores de átomos de deuterio.

El rendimiento total es aproximadamente constante dentro del error experimental para las mezclas irradiadas y sorprendentemente superior al valor que se hubiese esperado promediando los rendimientos de los gases puros, o a una disminución monótona al pasar de H_2O pura a D_2O pura (*). Las razones de este comportamiento están siendo evaluadas en función de datos fisicoquímicos correspondientes a mezclas de agua liviana y pesada.

En la Figura 3 también se ha representado el rendimiento radiolítico para la solución de ácido bórico 10^{-3} M a $p(H+D) = 8,4$ y $n = 0,46$, condición similar a LOCA. Se puede observar que el rendimiento radiolítico total, coincide dentro del error

Comienza 1988,
y con él el plan de
suscripción de
argentina nuclear
¡recíbala ya!

Revista
argentina nuclear

Cupón de Suscripción

Suscription Coupon

Sírvanse suscribirme a Revista Argentina Nuclear por el año 1988 (Argentina. ₳ 85.- Exterior Vía Aérea u\$s 50.)

Please enter my suscription to Revista Argentina Nuclear for 1988 (Argentina ₳ 85.- Air mail u\$s 50.)

Nombre - Name

Profesión - Title

Empresa - Company name

Dirección - Adress

Teléfono - Phone C.P. - Zip

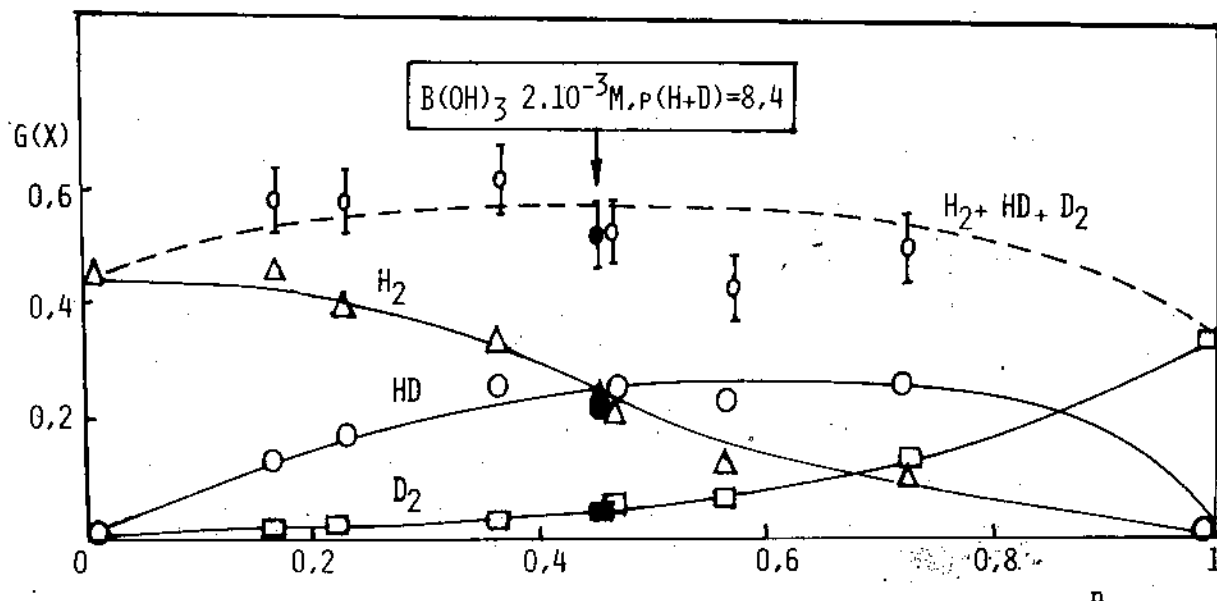
Localidad - City

País - Country

Se ruega adjuntar cheque o giro postal bancario a la orden de Revista Argentina Nuclear.
Please, send us cheque or draft to the order of Revista Argentina Nuclear.

Azcúenaga 42, Piso 1º, Of. 1 - (1029) Buenos Aires, Argentina

Si no desea recortar la
revista, envíe estos datos
escritos o maquetada en
otro papel.



experimental con el obtenido para las soluciones de KBr, lo que indica que el $B(OH)_4^-$ muestra una eficiencia similar al ion Br^- para capturar a los radicales OH. Este valor, $G=0,53 \pm 0,06$ es el que debiera presentar la mezcla en una situación LOCA, rendimiento muy superior al mencionado en trabajos previos (^{1,2}).

Este dato es de gran interés porque permite obtener un cálculo más realista del tiempo al cual la concentración de hidrógeno total alcanza el 4% en volumen, que en este caso es de 21 ± 3 días.

Esta estimación considera que el mezclado de agua en el recinto es lo suficientemente rápido como para estar en todos los casos en un equilibrio de Henry, situación que posiblemente no ocurra. Este tiempo estimado, de 18 días en el caso más desfavorable, representa una cota inferior, cálculo necesariamente conservador para este tipo de evaluaciones.

Rendimiento radiolítico de H_2 , HD y D_2 en mezclas de H_2O/D_2O en $KBr 10^{-3} M$.

Figura 3

Referencias

1. L. García Ródenas, S.P. Ali y S.J. Liberman. "Radiolisis de soluciones de ácido bórico en agua liviana y pesada". XIV Reunión Científica AATN, octubre 1986.
2. S. Odar. KWU Report: R 441/44/79, Erlangen 1979.
3. W. Moore y H. Ward, J. Phys. Chem. 64,832 (1960).
4. V. Gold y B. Lowe, J. Chem. Soc. (A), 936 (1967).
5. A.W. Boyd, C. Willis y G. Lalor, Can. J. Chem. 50,83 (1972).