



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 642 A1

4(51) G 01 T 1/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 T / 284 757 6

(22) 19.12.85

(44) 08.04.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Reicherdt, Walter, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Oertel, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Langguth, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Bestimmung der mittleren Strahlenbelastung des Primärkreislaufmediums in wassergekühlten Kernreaktoren

(57) Die mittlere Strahlendosis des Kühlwassers während der Stillstandszeit von Kernreaktoren bei Betriebstemperaturen unter 480 K wird aus der zeitlichen Konzentrationsänderung einer radiolytisch abbaubaren Verbindung, die entweder in den zur Dekontamination eingesetzten Lösungen bereits enthalten ist oder ebenfalls dekontaminierende Wirkung besitzt, unter Verwendung der konzentrationsunabhängigen Radiolysekonstanten dieser Verbindung ermittelt. Die Messungen können auch während des Wasseraustauschs im Anschluß an die Dekontamination durchgeführt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Bestimmung der mittleren Strahlendosis der Kühlflüssigkeit im Primärkreislauf wassergekühlter Kernreaktoren während des Stillstandsregimes bei Betriebstemperaturen unter 480 K, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zeitliche Konzentrationsänderung einer radiolytisch abbaubaren organischen Komponente, die entweder in den zur Dekontamination eingesetzten Lösungen bereits enthalten ist oder ebenfalls dekontaminierende Wirkung besitzt, nach Homogenisierung und Dekontamination gemessen und daraus unter Verwendung der konzentrationsunabhängigen Radiolysekonstanten dieser Komponente die mittlere Strahlendosis ermittelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß freie oder an Metallionen gebundene Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Hydrazin, Zitronensäure oder andere Mono- und Polycarbonsäuren verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Messungen während des im Anschluß an die Dekontamination stattfindenden Wasseraustauschs erfolgt, wobei zugeführte Kühlmittelmenge und Gesamtvolumen des Kühlmittels im Primärkreislauf konstant gehalten werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der mittleren Strahlendosis bzw. Strahlendosisleistung im Primärkreislaufmittel wassergekühlter Kernreaktoren während des Stillstandsregimes.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Infolge nur langsam abklingender Kernreaktionen ist das Primärkreislaufmittel wassergekühlter und wassermodierter Kernreaktoren auch während der Stillstandsperioden, die der Inspektion und Dekontamination dienen, dem Einfluß energiereicher Strahlung ausgesetzt. Diese geht vom Reaktorcore aus, wird aber auch von Aktivitätsablagerungen erzeugt, die während des Reaktorbetriebes gebildet werden und sich auf der Wandung des Primärkreislaufes niederschlagen bzw. im wäßrigen Primärkreislaufmedium lösen (besonders nach der Einwirkung von Dekontaminationsmitteln).

Die Kenntnis der mittleren, vom Primärkreislaufmedium absorbierbaren Strahlung ist für die Bewertung zahlreicher wasserchemischer Prozesse von großer Bedeutung. Besonders gilt das für die periodisch vorzunehmende Dekontamination der Aktivitätsablagerungen, bei der innerhalb eines definierten Zeitabschnittes der Reaktorabschaltphase bei Temperaturen unterhalb 480 K anorganische und/oder organische Dekontaminationschemikalien zugefügt werden, um abgeschiedene Radionuklide in Lösung zu bringen. Die wegen ihrer besonderen Vorteile bei der Dekontamination verwendeten organischen Chemikalien, zu denen vor allem Ethylendiamintetraessigsäure und ähnliche Verbindungen gehören, sind nicht strahlenstabil. Deshalb werden sie in Abhängigkeit von der auf das Primärkreislaufmedium wirkenden mittleren Strahlendosisleistung, der Temperatur und der Verweilzeit unterschiedlich stark abgebaut und verlieren dabei zunehmend ihre Wirkung.

Der während der Dekontamination und dem nachfolgenden Austausch des mit Radionukliden belasteten Primärkreislaufmediums unvermeidbare Verlust an Dekontaminationskapazität muß ersetzt werden. Eine Optimierung des Einsatzes organischer Dekontaminationschemikalien zwecks Effektivitätssteigerung und Kostensenkung ist nur möglich, wenn die während der Dekontamination und des Wasseraustauschs auf das Primärkreislaufmedium wirkende mittlere Dosisleistung bekannt ist.

Für die Bestimmung der mittleren Strahlendosisleistung bzw. der vom Primärkreislaufmedium absorbierten mittleren Strahlendosis besteht nur die begrenzte Möglichkeit, an zugänglichen Stellen die örtliche Dosisleistung zu messen und mittels mathematischer Näherungsverfahren auf die mittlere Strahlenbelastung zu schließen. Trotz des dabei betriebenen hohen mathematischen Aufwandes lassen sich wegen der Kompliziertheit der inneren räumlichen Form des Primärkreislaufes (Spaltzone, Schleifen usw.) nur Werte von geringer Genauigkeit erhalten. Es wurde deshalb vorgeschlagen (DD-WP G 21 F/279783), die Konzentrationsänderung geeigneter Metallkomplexe zu messen, um daraus anhand einer Kalibrierung auf die Strahlendosisleistung zu schließen. Dabei müssen jedoch zusätzlich solche Metallkomplexe in das Kühlmittel eingebracht werden. Außerdem dürfen während der Vorbereitung (vollständige Durchmischung des Metallkomplexes mit dem Kühlmittel) und der Durchführung der Messungen keine wasserchemischen Manipulationen und kein Wasseraustausch durchgeführt werden, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen. Das führt zwangsläufig zu einer Verlängerung der Stillstandszeit, und die besonders interessierende Strahlendosis während der Dekontamination und des Wasseraustauschs kann nicht direkt, sondern nur durch Extrapolation ermittelt werden. Hinzu kommt, daß die als Proportionalitätsfaktor dienende Strahlenausbeute (G-Wert) während der Messung nicht konstant, sondern konzentrationsabhängig ist. Während der Homogenisierungszeit des Metallkomplexes im Primärkreislaufmedium erfolgt bereits eine Veränderung der Konzentration und damit des G-Wertes.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Bestimmung der mittleren Strahlendosis, die während der Dekontamination des Primärkreislaufs von wassergekühlten Kernreaktoren auf das effektive Gesamtwasservolumen einwirkt, ohne Einsatz zusätzlicher Chemikalien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das sich für die Erreichung des genannten Zieles eignet. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß die mittlere Strahlendosis des Kühlwassers aus der zeitlichen Konzentrationsänderung einer radiolytisch abbaubaren organischen Komponente, die entweder in den zur Dekontamination eingesetzten Lösungen bereits erhalten ist oder ebenfalls dekontaminierende Wirkung besitzt, nach Homogenisierung und Dekontamination, d. h. im Anschluß an die Ablösung oxidischer Schutzschichten während des Wasseraustauschs zur Entfernung gelöster Nuklide, unter Verwendung der konzentrationsunabhängigen Radiolysekonstanten dieser Komponente ermittelt wird.

Besonders geeignet erweisen sich relativ strahlenempfindliche Dekontaminationschemikalien wie freie oder an Metallionen gebundene Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Hydrazin, Zitronensäure und andere Mono- und Polycarbonsäuren, soweit sie in der wäßrigen Lösung des Primärkühlmittels analytisch gut quantitativ meßbar sind. Als quantitative Bestimmungsmethoden eignen sich die bekannten chemischen und physikochemischen Analysemethoden, besonders die Methoden der optischen Absorption (z. B. UV-Spektroskopie) und der Potentiometrie, gegebenenfalls nach chromatographischer Abtrennung störender Komponenten.

Der Dekontaminationsprozeß ist im allgemeinen nach Zugabe der Dekontaminationschemikalien zum Kühlmittel und ihrer Homogenisierung im Gesamtwasservolumen des Primärkreislaufes innerhalb von vier Stunden abgeschlossen. Die in den oxidischen Schutzschichten der Wandungen akkumulierten Radionuklide sind dann praktisch vollständig abgelöst und vom wäßrigen Kühlmittel aufgenommen worden. Die dann erreichte Konzentration der verschiedenen Dekontaminationschemikalien (Maximalwert) bleibt anschließend bei strahlenbeständigen Chemikalien konstant, während sie bei radiolytisch sich zersetzenden organischen Zusätzen abnimmt. Der Grad der Abnahme dient als Maß für die Strahlenausbeute, wobei zu berücksichtigen ist, daß die radiolytische Konzentrationsabnahme logarithmischen Gesetzen gehorcht. Dabei gilt

$$c_2 = c_1 \cdot e^{-kD} = c_1 \cdot e^{-k\dot{D}\Delta t}$$

mit

- c_1, c_2 — Konzentrationen der Komponente zu den Zeitpunkten t_1 bzw. t_2
- D — Strahlendosis (in kGy)
- k — Radiolysekonstante (in kGy^{-1})
- $\dot{D}$ — Dosisleistung (in KGy/h)
- Δt — $t_2 - t_1$ (in Stunden).

Durch Ermittlung der Konzentrationsänderung einer geeigneten Dekontaminationschemikalie während eines definierten Zeitintervalls läßt sich somit unmittelbar auf die mittlere Strahlendosisleistung bzw. -dosis im effektiven Gesamtwasservolumen des Primärkreislaufs schließen, wenn die Radiolysekonstante der betrachteten Verbindung in der Lösung bei den gegebenen Temperaturbedingungen bekannt ist. Diese wird experimentell unter Laborbedingungen bei definierter Dosisleistung (Gammastrahlung oder Reaktorstrahlung) ermittelt, wobei die angewandten Konzentrationen nur annähernd mit der im Kühlmittel übereinstimmen müssen.

Um den an die Dekontamination sich anschließenden Wasseraustausch (Entfernung der gelösten Radionuklide) durch die Dosisleistungsmessung nicht zu verzögern, kann die Messung der Konzentrationsänderung auch während dieses Prozesses durchgeführt werden, wenn die Geschwindigkeit der neu eingetragenen Kühlmittelmenge und das Gesamtvolumen im Primärkreislauf konstant gehalten werden. Da die durch Verdünnung bewirkte Konzentrationsänderung ebenfalls logarithmischen Gesetzen gehorcht, läßt sich die Strahlendosisleistung dann aus der Konzentrationsänderung unter Verwendung folgender Beziehung ermitteln:

$$c_2 = c_1 \cdot e^{-(k\dot{D} + m)\Delta t}$$

m ist das Verhältnis der Geschwindigkeit des Wasseraustauschs (in m^3/h) zur Wassermenge (in m^3) im Primärkreislauf.

Anwendungsbeispiel

In den Primärkreislauf eines Kernreaktors vom Typ WWER 2 werden acht Stunden nach Abschaltung und Abklingen der Temperatur auf 145°C in das 180 m^3 umfassende Kühlmedium 4 m^3 einer wäßrigen, pH-gepufferten Dekontaminationslösung, die 850 kg Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), 50 kg Hydrazinhydrat und 200 kg Essigsäure enthält, gegeben. Nach zwei Stunden, innerhalb derer Homogenisierung und Einleitung des Dekontaminationsprozesses erfolgt, wird mit dem Spülprozeß bei einer Wasseraustauschgeschwindigkeit von $24\text{ m}^3/\text{h}$ begonnen und 16 Stunden lang durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante des Wasseraustauschs m beträgt somit $24:180 = 0,133\text{ h}^{-1}$.

Die EDTA-Konzentration beträgt zwei Stunden nach Beginn des Spülprozesses im Kühlmittel $2,3\text{ g/kg}$ ($= c_1$) und ist nach 16 Stunden auf $0,13\text{ g/kg}$ ($= c_2$) abgesunken.

Für eine der Kühlflüssigkeit nach Zugabe der Dekontaminationslösung analog zusammengesetzten Lösung wird in einer Gammabestrahlungsanlage bei der Dosisleistung von $\dot{D} = 10\text{ kGy/h}$ aus der Änderung der EDTA-Konzentration die Radiolysekonstante mit $k = 2,3 \cdot 10^{-3}\text{ kGy}^{-1}$ ermittelt. Mit Hilfe der zweiten oben angeführten Gleichung wird die mittlere Dosisleistung für das effektive Gesamtvolumen des Kühlmittels während des Dekontaminations- bzw. Spülprozesses aus den erhaltenen Werten zu $\dot{D} = 31,4\text{ kGy/h}$ berechnet.

Die festgestellte mittlere Dosisleistung zeigt Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen zur maximalen Dosisleistung im Core (78 kGy/h), aus der sich unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Kühlmittelmenge im Core zur Gesamtmenge (0,4) ein Wert von $31,2\text{ kGy/h}$ errechnet.

Wird, wie oben beschrieben, gearbeitet, aber kein Spülprozeß eingeleitet, werden folgende Werte für die Konzentration von Natrium, Eisen und EDTA in Abhängigkeit von der Zeit erhalten:

t (h)	C _{Na} (g/kg)	C _{Fe} (g/kg)	C _{EDTA} (g/kg)
4	1,6	180	3,4
10	1,6	180	2,2

Mit der ermittelten Radiolysekonstanten und der entsprechenden Gleichung ergibt sich eine auf die Gesamtmasse des Kühlmittels bezogene mittlere Dosisleistung von $\dot{D} = 31,5 \text{ kGy/h}$ — in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.