

Forskning

Produktion av tungt vatten

En analys ur exportkontrollsynpunkt

Lena Oliver
Katarina Wilhelmsen

September 2003

SKI perspektiv

Bakgrund

Sverige har en exportlagstiftning som kontrollerar utförsel av speciellt känslig utrustning som kan tänkas komma till användning för bl.a. tillverkning av kärnvapen. Syftet är att förhindra att någon stat eller organisation införskaffar sådana vapen. Utrustningen det är frågan om har ofta en legitim användning i civil kärnteknisk industri men kan ha vissa speciella egenskaper som gör den användbar för kärnvapenframställning. Det är SKI som handlägger ärenden som rör export av kärnämne och kärnteknisk utrustning. Det är viktigt att myndigheten har tillräcklig och aktuell kunskap i ämnet för att korrekt kunna bedöma inkomna exportansökningar.

Syfte

Totalförsvarets forskningsinstitut, FOI, har sedan länge fungerat som teknisk rådgivare till SKI i exportkontrollärenden. Men eftersom många erfarna personer på FOI har nått pensionsåldern har SKI sett ett behov att försäkra sig om att kompetensen bevaras och förnyas inom området. Vi har därför lagt en beställning hos FOI att studera exportkontrollerade produkter. I ett första steg valdes att studera produktionen av tungt vatten. Det var ett naturligt val då tungvattenproduktion är en stark indikator på ett kärnvapenprogram.

Resultat

Den resulterande rapporten visar på några generella produktionsprocesser för tungt vatten och på vilken utrustning som kan komma ifråga. Genom att sammanställa resultatet i en rapport har SKI, såväl som andra myndigheter, fått tillgång till resultatet. Förutom rapporten har personal på FOI fått ökad insikt i processerna genom litteraturstudier och besök på en f.d. tungvattenanläggning.

Det genomförda arbetet visar att SKI:s mål att ha tillgång till aktuell kompetens inom tungvattenproduktion har uppnåtts. Det finns flera andra områden som skulle kunna ingå i en fortsatt studie. SKI ser därför gärna en fortsättning på projektet. Valet av ämnesområde beror på vilken kompetens SKI bedömer vara mest angelägen att bygga upp.

Projektinformation

Handläggare hos SKI har varit Lars Hildingsson.
SKI:s referens: 14.10-020486/ 01181.

Forskning

Produktion av tungt vatten

En analys ur exportkontrollsynpunkt

Lena Oliver
Katarina Wilhelmsen

Totalförsvarets forskningsinstitut, FOI
172 90 Stockholm

September 2003

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI. Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarens/författarnas egna och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKI:s.

Förord

Vi skulle vilja tacka SKI för att ha finansierat detta projekt. Fördjupande studier av kärnbränslecykelns alla delar är ett led i FOI:s arbete att upprätthålla och vidareutveckla kompetensen på det kärntekniska området. Dessa kunskaper är av stor vikt, bland annat för att kunna göra goda bedömningar rörande exportkontroll av kärnteknisk utrustning.

Vi vill också tacka Ole-Morten Parelus vid Institutt for Energiteknikk i Kjeller, Norge och Anne Kari Husum vid Norska UD som gav oss möjligheten att besöka Rjukan och den numer nedlagda produktionsanläggningen för tungt vatten. Besöket var mycket intressant och lärorikt.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	INTRODUKTION	5
2	VARFÖR TUNGT VATTEN ÄR INTRESSANT I KÄRNVAPENSAMMANHANG	6
3	FRAMSTÄLLNINGSPROCESSER FÖR TUNGT VATTEN	8
3.1	VATTEN-VÄTESULFID PROCESSEN (GS-PROCESSEN)	8
3.1.1	Utrustning	10
3.2	AMMONIAK-VÄTE PROCESSEN.....	10
3.2.1	Utrustning	12
3.3	VATTENDESTILLERING	13
3.3.1	Utrustning	13
3.4	KRYOGENISK DESTILLERING.....	14
3.4.1	Utrustning	15
3.5	ELEKTROLYS AV VATTEN	16
3.5.1	Utrustning	18
3.6	ÖVRIGA UTBYTESPROCESSER	19
3.7	RENING AV TUNGT VATTEN	20
4	EXPORTKONTROLL AV UTRUSTNING FÖR TUNGVATTENPRODUKTION	21
4.1	UTRUSTNING UNDER EXPORTKONTROLL ENLIGT NSG PART 1	21
4.2	UTRUSTNING UNDER EXPORTKONTROLL ENLIGT NSG PART 2	21
4.3	ÖVRIG KÄNSLIG UTRUSTNING.....	22
5	INDIKATORER PÅ TUNGVATTENPRODUKTION	24
6	PRODUKTIONSANLÄGGNINGAR OCH ANVÄNDNING AV TUNGT VATTEN	25
6.1	DEKLARERADE ANLÄGGNINGAR.....	25
6.2	NORSK HYDROS ANLÄGGNING I RJUKAN.....	26
6.3	DET SVENSKA TUNGA VATTNET.....	30
7	REFERENSER	31

- APPENDIX 1:** Utrustning för produktion av tungt vatten under exportkontroll.
Utdrag ur EU förordning 1334/2000.
- APPENDIX 2:** Destillering
- APPENDIX 3:** Expansionsturbiner

Sammanfattning

Det största användningsområdet för tungt vatten är som moderator i tungvattenreaktorer, en reaktortyp som är extra gynnsam om man har för avsikt att framställa plutonium. Länder med kärnvapenambitioner visar ofta intresse för denna typ av reaktorer för att kunna producera vapenplutonium. För att förhindra att sådana länder framställer tungt vatten i det fördolda är mycket av den utrustning som krävs i processerna belagd med exportkontroll.

Tungt vatten framställs genom att öka koncentrationen av deuterium i vattnet i förhållande till naturligt väte, s.k. anrikning. För kärnteknisk användning ökas andelen deuterium från den naturliga halten på 0,0155 % till över 99,75 %. Anrikning kan ske genom ett antal olika processer, där GS-processen (vatten-vätesulfid utbyte) och ammoniak-väte processen är de som visat sig vara kommersiellt gångbara. Skillnaden i kemiska egenskaper mellan tungt vatten och vanligt vatten är liten vilket gör att separationseffekten blir låg och processerna är relativt energikrävande.

FOI har på uppdrag av SKI gjort en studie om produktion av tungt vatten där de vanligaste produktionsprocesserna sammanställts och relevant utrustning har identifierats. Utrustningen innefattar både sådan som är under exportkontroll och övrig känslig utrustning som är av vikt att hindra från att hamna i något fördolt kärnvapenprogram

Summary

The main use for heavy water is in heavy water moderated nuclear reactors. This type of reactor is optimal for producing plutonium and therefore countries with nuclear weapons ambitions show interest for such reactors. Most equipment used in heavy water production facilities are under export control to prevent clandestine heavy water production.

Heavy water is produced by increasing the concentration of deuterium in the water relative to natural hydrogen (enrichment). For use in nuclear reactors the deuterium content has to be increased from 0,0155 % to more than 99,75 %. The enrichment can be achieved by several different processes where the GS-process (hydrogen-sulphide exchange) and ammonia-hydrogen exchange process are the two most cost efficient. The energy consumption for these processes is however relatively high. This is due to low separation efficiency which is caused by the relatively small difference in chemical properties between heavy water and natural water.

FOI has, under contract work financed by SKI, performed a study of different production processes for heavy water and identified equipment used in the processes. The identified equipment includes both equipment under export control and other sensitive equipment which is important to prevent countries with nuclear weapons ambitions to acquire.

1 Introduktion

Denna rapport är ett resultat av studier av framställningsprocesser för tungt vatten med fokus på att identifiera utrustning som krävs för sådan verksamhet. Syftet har varit att få mer kunskap om de processer och den utrustning som krävs för produktion av tungt vatten för att kunna göra relevanta bedömningar rörande export av sådan utrustning.

Produktion av tungt vatten är relaterad till kärnvapenframställning då det kan användas som moderator i tungvattenreaktorer – en reaktortyp som är vanlig vid plutoniumproduktion. Därför är länder med kärnvapenambitioner ofta intresserade av att kunna producera tungt vatten. Tungt vatten används också vid framställning av bränsle för termonukleära vapen (fusionsvapen).

Vikten av skärpt exportkontroll av utrustning för tungvattenproduktion har nyligen aktualiserats av uppgifter om att exempelvis Iran söker sådan teknologi och utrustning och att de i hemlighet lyckats bygga upp en hel anläggning för tungvattenproduktion.

Rapporten är upplagd enligt följande: i avsnitt två ges en bakgrund till varför tungt vatten är intressant ur kärnvapenperspektiv, i avsnitt tre beskrivs olika processer för framställning av tungt vatten. Sedan beskrivs utrustning under exportkontroll enligt NSG¹ samt övrig känslig utrustning för produktion av tungt vatten i avsnitt fyra, vilket följs av en sammanställning av indikatorer på tungvattenproduktion i avsnitt fem. Slutligen listas olika produktionsanläggningar för tungt vatten. Appendix 1 är ett utdrag ur EUs förordning avseende utrustning för produktion av tungt vatten under exportkontroll, appendix 2 beskriver funktionen hos destillationskolonner och i appendix 3 beskrivs expansionsturbiner.

¹ Nuclear Suppliers' Group

2 Varför tungt vatten är intressant i kärnvapensammanhang

I naturen förekommande väte innehåller två olika isotoper, ^1H (väte) och ^2H (deuterium), med en isotopkoncentration av 99,985 % respektive 0,0155 %. Vatten som är anriktat m.a.p. deuterium kallas tungt vatten jämfört med lätt vatten som innehåller väte med den naturliga isotopsammansättningen. De två isotoperna skiljer sig åt i kärnans struktur då ^1H innehåller en proton och ^2H innehåller en proton och en neutron. Skillnaden i kemiska egenskaper hos olika isotoper är oftast försumbar, men för så lätta grundämnen som väte där masskillnaden mellan isotoperna är stor kan man se olikheter framförallt i biologiska system. Denna kemiska skillnad beror oftast på olika reaktionshastighet för isotoperna (t.ex. i ämnesomsättningen) eller skillnader i kemiska jämviktsreaktioner.

Den största deuteriumkällan är vanligt vatten. Deuteriumkoncentrationen i vatten varierar något från plats till plats och från en tidpunkt till annan eftersom isotoperna fraktioneras då vatten förångas från land och hav eller kondenseras från luften. Vattnets deuteriumhalt är en faktor att ta hänsyn till när platsen för en deuteriumanrikningsanläggning bestäms – om ekonomiska intressen är av vikt. Naturgas är också en potentiell deuteriumkälla men har hittills inte använts i någon industriell process.

I en kärnreaktor behöver de neutroner som bildas vid kärnklyvningarna bromsas ned i en s. k. moderator för att sannolikheten för en fortsatt reaktion med uran skall bli så stor som möjligt t.ex. klyvning av nya urankärnor eller för att neutroner skall absorberas och bilda plutonium. För att en kedjereaktion skall kunna vidmakthållas och för att erhålla bästa neutronekonomi vill man att neutronerna snabbt skall bromsas ned av moderatorn på samma gång som den absorberar så få neutroner som möjligt.

Ur nedbromsningssynpunkt har den bästa moderatorn lågt atomnummer eftersom neutronerna då snabbt kan förlora energi genom elastiska kollisioner med moderatorns atomkärnor, och väte i egenskap av det lättaste grundämnet ger snabbast nedbromsningsprocess. Deuterium har lägre absorptionssannolikhet för neutroner än väte och lämnar därför fler neutroner kvar som kan reagera med uran för t.ex. kedjereaktionens kärnklyvningar. Tungt vatten är alltså, trots att dess förmåga att bromsa ner neutroner är något sämre än för lätt vatten, en bättre moderator än lätt vatten då det har bäst förhållande mellan bromsförmåga och absorptionssannolikhet.

En fördel med tungvattenmodererade reaktorer är att man kan utnyttja naturligt uran som bränsle, vilket inte är möjligt i en lättvattenreaktor, och man behöver därför ej anrika uranet, vilket är en både avancerad och dyrbar process. Reactorer med tungt vatten som moderator är mer fördelaktiga för produktion av plutonium än vad lättvattenreaktorer är, varför man i kärnvapensammanhang ofta väljer sådana reaktorer. Eftersom tungt vatten absorberar färre neutroner än lätt vatten finns det totalt fler neutroner tillgängliga i en tungvattenreaktor. Dessutom är bränslet i tungvattenreaktorn naturligt uran vilket innehåller en större andel ^{238}U än bränslet i en lättvattenreaktor vilket gör att sannolikheten för neutronabsorption i ^{238}U – och produktion av plutonium – är större i en tungvattenreaktor än i en lättvattenreaktor.

Idag är de flesta reaktorer för kommersiell energiproduktion lättvattenreaktorer varför tungvattenreaktorer och produktionsanläggningar för tungt vatten ofta är direkt kopplade till

kärnvapenframställning. Undantag är dock de s.k. CANDU-reaktorerna, en typ av kärnreaktor som används för kommersiell energiproduktion, och även vissa civila forskningsreaktorer. Tungvattenreaktorer kan också användas för att producera tritium som, tillsammans med deuteriumgas, används som booster i vissa typer av fissionsladdningar. Deuterium, i form av deuteriumgas eller fast litiumdeuterid (${}^6\text{LiD}$), har också användning i termonukleära vapen (fusionsvapen). Export av utrustning och teknologi för produktionsanläggningar för tungt vatten är ur icke-spridningssynpunkt därför av stor vikt att kontrollera.

3 Framställningsprocesser för tungt vatten

För att framställa tungt vatten måste koncentrationen av deuterium i vattnet ökas i förhållande till naturligt väte, s.k. anrikning. För kärnteknisk användning ökar man andelen deuterium från den naturliga halten på 0,0155 % till över 99,75 %.

För isotopseparation kan man utnyttja antingen

- i) skillnader i kemisk jämvikt mellan olika reaktioner där deuterium och väte ingår, eller
- ii) skillnaden i reaktionshastighet i någon reaktion där väte eller deuterium ingår.

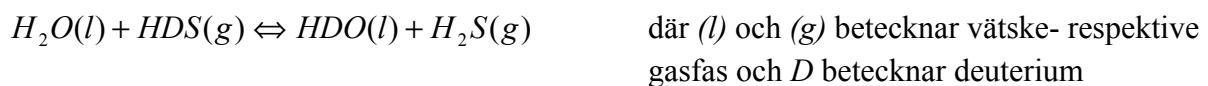
Man skiljer på anläggningar som har deuterium som enda produkt och s.k. parasitiska anläggningar som ger deuterium som en biprodukt t.ex. vid ammoniakstillverkning. De senare ger mindre deuterium men till en lägre kostnad.

Deuteriumanrikningsanläggningar arbetar oftast i flera delprocesser med ett primärt steg där anrikning till en viss grad sker, den föranrikade produkten leds sedan till nästa delprocess för att slutanrikas. De allra flesta anläggningar arbetar med två olika processer. Anläggningar som använder vatedestillering (kryodestillering) och elektrolys är oftast parasitiska till ammoniakproducerande anläggningar och slutprocessen i alla operativa anläggningar är vattendestillering. Jämviktprocesser är ej så energikrävande som processer som är baserade på reaktionshastighet, men separationseffekten är däremot mycket lägre.

Nedan beskrivs olika processer som kan användas för framställning av tungt vatten. Processerna som är baserade på utbyte av vatten-vätesulfid och ammoniak-väte är jämviktprocesser medan destillationsprocesser och elektrolys baserar sig på skillnader i reaktionshastighet. Processerna som utnyttjar utbyte av vatten-vätesulfid eller ammoniak-väte är de processer som visat sig vara kommersiellt gångbara. I avsnitten nedan beskriver vi dock ytterligare några metoder då länder med kärnvapenambitioner ej alltid väljer de ekonomiskt mest fördelaktiga processerna.

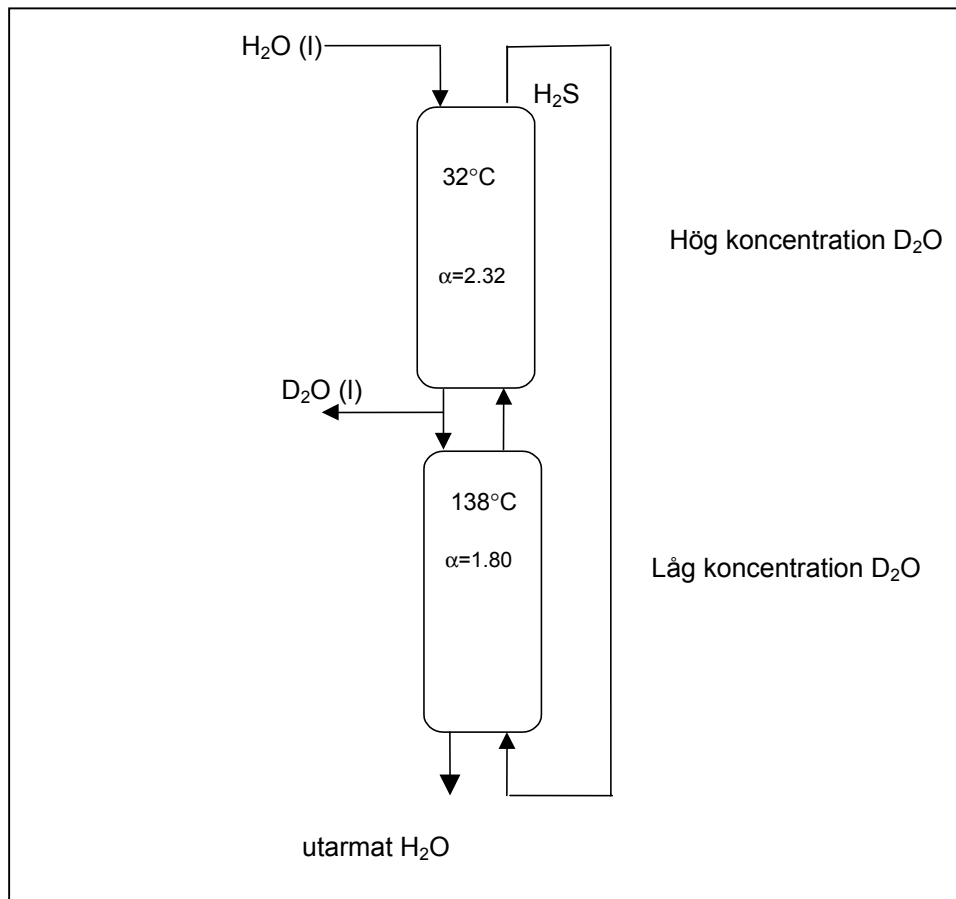
3.1 Vatten-vätesulfid processen (GS-processen)

Denna process baserar sig på utbyte av väteisotoper mellan vatten och vätesulfid (H_2S).



Jämviktskonstanten², som betecknas med α , är ett mått på koncentrationen av deuterium i vatten. Vid hög temperatur fås lägre koncentration än vid låg temperatur. Vid de temperaturer processen arbetar, 32°C och 138°C, är jämviktskonstanten 2,3 respektive 1,8. Denna skillnad utnyttjar man i en två-temperatur vatten-vätesulfidprocess, den s.k. GS-processen (Girdler-Sulphide eller Girdler-Spevack).

² Jämviktskonstanten är kvoten mellan koncentrationerna av produkterna och reaktanterna i en kemisk reaktion. För reaktionen ovan är $\alpha = [HDO][H_2S]/[H_2O][HDS]$, där [] betecknar koncentrationen.



Figur 1. Översiktligt flödesschema över GS-processen. Anrikning av deuterium sker i det övre kalla tornet medan det varmare nedre tornet återflödar delvis anrikad vätesulfid till övre tornet.

I processen använder man sig av två destillationstorn eller kolonner placerade ovanpå varandra. I det övre tornet – med lägre temperatur – flödar vanligt vatten nedåt och möter anrikad vätesulfidgas som strömmar uppåt. Under vattnets transport nedåt i kolonnen sker en anrikning av deuterium i vattnet successivt. I botten av det övre tornet tas produkten ut (anrikat tungt vatten). En del av det anrikade tunga vattnet låter man dock passera det nedre destillationstornet. I det nedre tornet, som körs vid högre temperatur, är jämvikten förskjuten så att deuterium istället anrikas i vätesulfidgasen, som sedan strömmar upp i det övre tornet för anrikning av vattnet. Resultatet av processen är att man från botten av det övre tornet får vatten anrikat i deuterium och i botten av det nedre tornet fås vatten som är utarmat i deuterium. Vätesulfiden cirkulerar mellan de båda tornen utan förluster och ingen katalysator krävs för processen.

Man har vanligtvis använt sig av GS-processen för att anrika deuterium till 8-15 % och sedan använt sig av t.ex. vattendestillering för att anrika den resterande delen upp till över 99,75 %. För att öka anrikningsgraden från naturlig halt (0,0155 %) till 15 % krävs mellan 2-5 kolonnpar i kaskad.

I den ovan beskrivna utbytesprocessen skulle isotopseparation även kunna erhållas genom en monotermisk process d.v.s. utbytesreaktionen sker vid *en* temperatur och återflödet av D_2S sker genom någon kemisk reaktion istället för utbyte vid annan temperatur. En kemisk reaktion man kan utnyttja för att överföra D_2O till D_2S är reaktion med aluminiumsulfid

(Al_2S_3). Denna monotermska process för vatten-vätesulfid utbyte är inte ekonomiskt lönsam p.g.a. den dyrbara återflödesprocessen. Principen med monotermska processer används dock kommersiellt i ammoniak-väte processen (se avsnitt nedan).

3.1.1 Utrustning

Kolonnerna som används i GS-processen kännetecknas av sin form och enorma storlek, men denna typ av kolonner kan också användas i annan kemisk eller petrokemisk industri varför storlek och form ej är en direkt indikator för tungvattenproduktion. Designtemperatur och -tryck samt materialval kan dock indikera att utrustningen är ämnad att användas för tungvattenproduktion. Kolonnerna bör klara högre tryck än 2 MPa. Utrustningen placeras oftast utomhus av säkerhetsskäl då H_2S är både giftigt och lättantändligt.

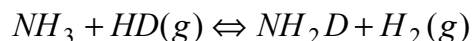
Varje kolonn kan vara upp mot 90 m hög och upp till 9 m i diameter och innehåller ett antal (50-100) perforerade plattor t.ex. silbotten- eller bubbelbottenplattor (se också appendix 2), där utbytet av deuterium mellan vatten och vätesulfid sker. Plattorna underlättar blandningen av gas och vatten. Mellan de två destillationstornen finns också värmeväxlare.

Stål korroderar av H_2S i vattenlösning, men bildar samtidigt ett skyddande järnsulfidskikt som förhindrar fortsatt korrosion. Erosion av det skyddande skiktet måste dock undvikas. I kolonnerna och rören, där flödena oftast ej är turbulenta, kan man därför använda sig av vanligt kolstål. För bubbelbottnar och värmeväxlarrör där risken för erosion av det skyddande korrosionsskiktet är större används istället austenitiskt stål (krom-nickel). Vätgas, som bildas då H_2S reagerar med stål, kan diffundera in i stålet och reducera stålets styrka. Noggranna röntgenundersökningar av anläggningen är därför av stor vikt för att förhindra materialbrott.

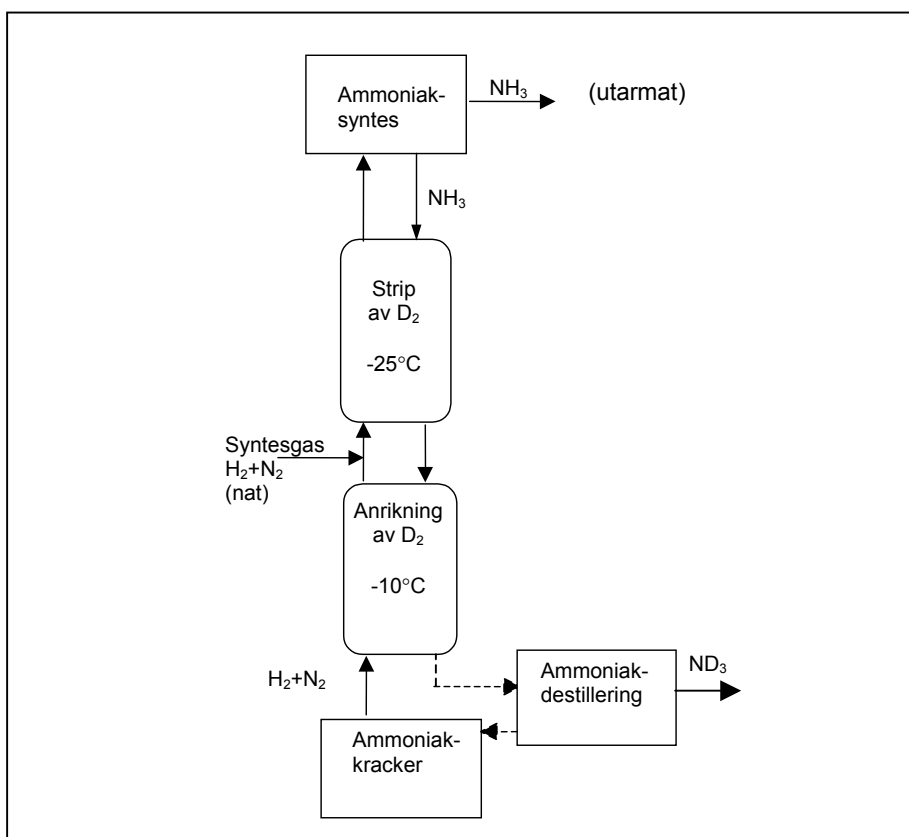
Fläktar och kompressorer som används i GS-processen för att cirkulera fuktig vätesulfidgas från toppen av lågtemperaturkolonnen till botten av högttemperaturkolonnen är svåra att särskilja från fläktar och kompressorer som används i vanlig kemisk eller petrokemisk industri.

3.2 Ammoniak-väte processen

I denna utbytesprocess extraheras i en kolonn deuterium från syntesgas innehållande vätgas och kvävgas genom kontakt med ammoniak i närvaro av kaliumamid som katalysator.



där (g) betecknar gasfas



Figur 2. Översiktligt flödesschema över ammoniak-väte utbytesprocessen. Deuterium löser sig i ammoniaken i övre tornet och anrikning av deuterium i ammoniak sker i det nedre. Ammoniak anrikad m.a.p. deuterium destilleras sedan för att erhålla önskad produkt. Syntesgasen tillförs processen mellan de två kolonnerna.

Gasen flödar uppåt från botten av kolonnerna och möter flytande ammoniak som rör sig i motsatt riktning, se figur 2. Översta kolonnen i figuren är en s.k. stripper-del där deuterium från syntesgasen och återstående deuterium från anrikningskolonnen koncentreras i ammoniaken. Ammoniak som i ett första steg då ökat sin deuteriumhalt flödar sedan nedåt till anrikningskolonnen där deuteriumhalten ökas ytterligare genom utbyte från den uppåtströmmande gasen som här är delvis återflödad anrikad deuterium.

Ammoniaken ut från anrikningskolonnen separeras från katalysatorn och delar av denna destilleras sedan till en produkt bestående av ammoniak till 99,8 % anrikad i deuterium. Den återstående, delvis anrikade, ammoniak från destilleringen och katalysatorseparationen konverteras till vätgas och kvävgas i en ammoniakkracker i botten av anrikningskolonnen vid 550-580°C. Den anrikade gasen från ammoniakkrackern återförs sedan till anrikningskolonnen där överföring av deuterium sker till ammoniaken. I toppen av processen förs gas utarmad i deuterium till en konverteringsutrustning för att framställa ny ammoniak av vätgas och kvävgas som sedan förs in i processen igen.

Istället för att återflödet av vätgas och kvävgas erhålls från nedbrytning av ammoniak kan en utbytesreaktion vid högre temperatur utnyttjas som då delvis återanrikar deuterium i gasen istället. En sådan tvåtemperaturprocess används som nämnts speciellt i GS-processen.

En variant av två-temperaturprocessen är att använda sig av en amin³, exempelvis metylamin, istället för ammoniak. Fördelen med aminer är att de har ett snabbare isotoputbyte med väte än vad ammoniak har och att väte löser sig lättare i aminer än i ammoniak vilket resulterar i att färre steg behövs i processen. Metylamin är däremot korrosivt och därför behöver man använda rostfritt stål eller annan dyrbar legering.

En anrikningsprocess ger som resultat en produkt anrikad i den eftersökta isotopen och en avfallsprodukt utarmad i denna isotop. Separationsfaktorn för en process definieras som kvoten av fraktionerna av den anrikade isotopen i produkten och i avfallet. Dålig kontakt mellan vätgas och ammoniak vid låg temperatur minskar dock effektiviteten i processen. Separationsfaktorn är högre vid lägre temperatur, men vanligtvis körs processen mellan -10°C och -25°C då en än lägre temperatur skulle kräva en bättre och betydligt dyrare stålqualität i utrustningen. Gränstemperaturen är dock -78°C (vid atmosfärstryck) då ammoniak övergår i fast fas. Generellt kan sägas att man vill maximera separationsfaktorn på så liten bekostnad som möjligt av dålig kontakt mellan gas och vätska. I vissa industriella processer sker både strip och anrikning vid -25°C och ej vid -10°C respektive -25°C som i figuren ovan. En anrikning vid högre temperatur ger sämre separationsfaktor, men i gengäld fås en bättre kontakt mellan gas och vätska vilket kan vara gynnsammare för processdesignen.

Separationsfaktorn i ammoniak-väte processen är bättre än i GS-processen vilket leder till att man kan ha mindre anläggningar. En annan fördel med ammoniak-väte processen jämfört med GS-processen är de icke-korrosiva lösningarna som möjliggör utnyttjandet av billigare material i anläggningen.

3.2.1 Utrustning

Kolonnerna är ofta högre än 35 m med en diameter på 1,5-2,5 m och även dessa kolonner är svåra att särskilja från utrustning som används inom annan kemisk eller petrokemisk industri. Även här kan designtemperatur och -tryck samt materialet i kolonnen indikera att utrustningen är ämnad att användas för tungvattenproduktion. Kolonnerna bör klara ett tryck av mer än 15 MPa och är därför relativt tjockväggiga. Då temperaturen ofta är låg (mellan -10°C och -25°C) krävs ett 3,5 % nickelbaserat stål för att få tillräcklig bearbetbarhet hos kolonnen så att stålet ej blir sprött vid låg temperatur. Eftersom väte har låg löslighet i ammoniak krävs speciella inre delar i kolonnerna för att få bra kontakt mellan reaktanterna. Dessa inre delar är det mest typiska för den här typen av utbyteskolonner och kan vara stegkontakter, som främjar kontakten mellan vätska och gas, eller dränkbara stegpumpar för att cirkulera ammoniaken mellan de olika stegen.

Det räcker ofta med ett tiotal plattor eller bottnar i kolonnen, men de måste dock vara specialdesignade. Bottnarna består av munstycken där gasen (vätgas och kvävgas) bryter upp vätskan (ammoniak och kaliumamid) så att det formas små vätskedroppar. Ammoniaken pumpas upp i munstyckena genom pumpar som finns nedsänkta i vätskan.

I processen krävs också en eller flera ammoniakkrackers för att bryta ned ammoniak till kvävgas och vätgas som sedan kan cirkuleras i processen. Krackern är i princip en stor ugn med katalysator och de krackers som används i tungvattenproduktion är ofta mer tjockväggiga än de som används i petrokemisk industri då de skall klara högre processtryck.

³ En amin är ammoniak (NH_3) där en eller flera väteatomer bytts ut mot kolkedjor. I t. ex. metylamin har en metylgrupp (CH_3) ersatt en väteatom. Kemisk formel $\text{CH}_3\text{-NH}_2$

Även en konverteringsutrustning för ammoniak krävs i processen, d.v.s. en enhet där ammoniak framställs av vätgas och kvävgas.

Det sista steget i processen kräver en katalytisk brännare för att producera tungt vatten från deuterium och syrgas. Brännaren består av en relativt liten (3 meter höjd, 15 cm diameter) packad kolonn innehållande en katalysator.

Lösningarna i processen är icke-korrosiva och vanligt kolstål kan därför användas i utrustningen.

3.3 Vattendestillering

Vattendestillering används vanligen endast för intermediär eller avslutande anrikning till höga anrikningsgrader p.g.a. processens höga energiförbrukning. Vid anläggningen i Savannah River i USA skedde tidigare de första anrikningsstegen upp till 13,5 % med GS-processen, den nästföljande anrikningen till 90 % med vattendestillering och den avslutande anrikningen till 99,75 % med elektrolys. Under Manhattanprojektet använde man sig i början helt av vattendestillering p.g.a. den relativt enkla utrustning som krävs i processen.

Vattendestillering baseras på den lilla skillnaden i kokpunkt mellan vanligt vatten och tungt vatten. Tungt vatten har en kokpunkt 0,8 °C högre än vanligt vatten vilket resulterar i att ångan ovanför kokande vatten är aningen utarmad med avseende på deuterium och det resterande vattnet är därför aningen anrikat. I destillationskolonnen möter ånga, som införs i botten, vatten som införs i toppen. Utarmad ånga från toppen återförs sedan till tidigare steg i processen och anrikat vatten i botten förs till nästa steg för fortsatt anrikning. Den lilla skillnaden i kokpunkt resulterar i en låg separationseffektivitet och 200 000 mol (4 ton) vatten krävs för varje mol (20 g) tungt vatten som produceras i processen. Ett antal olika steg, med flera kolonner i varje, krävs för att erhålla önskad anrikningsgrad.

För att rena tritierat vatten (DTO) eller tungt vatten som blivit kontaminerat av vanligt vatten används ofta vattendestillering. Innan reningen måste det använda vattnet dekanteras, filtreras och organiska rester oxideras med t.ex. kaliumpermanganat⁴ innan det förångas och sedan renas i jonbytare.

3.3.1 Utrustning

När processen först utvecklades användes t.ex. bubbelbottnar i de större kolonnerna, men det visade sig att packade kolonner var mer effektiva. Som packningsmaterial användes exempelvis keramiska ringar, t.ex. i form av Raschigringar⁵. I de senare anläggningarna används packningsmaterial av fosforbrons som behandlats kemiskt för att öka vätkbarheten jämfört med koppar. Denna typ av packningsmaterial skiljer sig från annan industriell destillering, och är således en indikation på att utrustningen används för tungvattenproduktion.

I processen krävs också återkokare och kondensorer för att kunna hålla gas och vätska i rätt aggregationstillstånd och för att inte förlora för mycket av det dyrbara isotopanrikade vattnet.

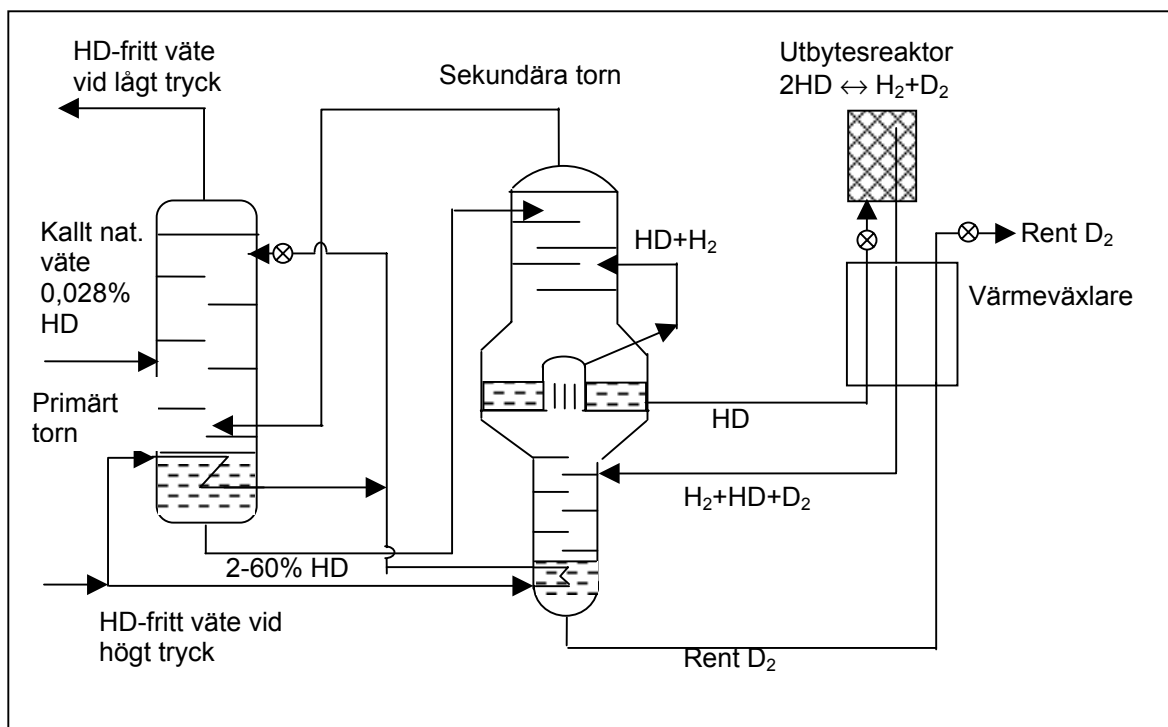
⁴ kemisk formel KMnO_4

⁵ Ringar som används som packningsmaterial kan ha olika former. Raschigringar är rörformiga.

3.4 Kryogenisk destillering

I processen utnyttjas att kokpunkten (vid normalt tryck) för H_2 , HD och D_2 är $-252,75\text{ }^\circ\text{C}$, $-251,5\text{ }^\circ\text{C}$, respektive $-249,55\text{ }^\circ\text{C}$. Metoden har förutom för tungvattenproduktion använts för att rena tungt vatten, som använts som moderator, från tritium. Kylningen sker genom kompression och adiabatisk expansion. Tekniska problem som måste övervinnas är desamma som i alla kryoanläggningar, bl.a. kondensering av orenheter som kan förstöra processen. Anläggningar kan placeras i anslutning till exempelvis ammoniakproduktionsanläggningar eller större anläggningar för produktion av flytande väte.

Deuteriumhaltig väterik gas från en ammoniakproduktionsanläggning används ofta som utgångsämne. Anrikningsprocessen sker i två steg (se fig. 3) med en primär destillationskolonn i vilken väte utarmas på HD i toppen på kolonnen och ger 2-60 % HD vid botten. Produkten leds in i övre delen av en mindre, sekundär kolonn och fraktioneras där till i princip rent HD i botten av övre halvan vilket värms till rumtemperatur i en värmeväxlare och separeras i en katalytisk utbytesreaktor till D_2 , HD och H_2 utan att HD bryts ned vidare och utan nämnvärd orto-paraövergång⁶. Denna produkt leds in i nedre halvan av den sekundära kolonnen där den fraktioneras till en övre fraktion av HD och H_2 samt en bottenprodukt bestående av rent deuterium.



Figur 3. Flödesschema för kryodestilleringsprocessen.

⁶ Orto- paraövergång avser övergångar i väteatomen. Vid rumtemperatur är väte 75 % orto (symmetriskt spinn=1) och 25 % para (spinn=0) men vid de mycket låga temperaturer det är fråga om vid vätedestillering är jämviktsförhållandet nästan 100 % paraväte. Den spontana övergången måste minimeras eftersom värme frigörs vid konversionen vilket ökar energiåtgången i processen. Konversionen påskyndas av närvaro av både ferromagnetiska (t ex vissa stålsorter) och paramagnetiska material (t ex fast syre) och sådana material måste alltså undvikas i konstruktionen. Kondenserat syre är särskilt viktigt att undvika också på grund av explosionsrisken vid kontakt mellan syre och kallt väte.

Anläggningen i Nangal i Indien som producerar 14 ton tungt vatten om året⁷ är den som till fullo utnyttjat denna metod för produktion av tungt vatten. Man använder här rent föranrikat elektrolytiskt väte som ingångsmaterial.

Svårigheter som kan uppstå i processen är bl. a. om renheten hos syntesgasen inte är tillräcklig och även behovet av att minimera den exoterma konversionen av ortoväte till paraväte vid låga temperaturer. En metod som kan användas för att rena vätgas är att låta gasen strömma genom en diffusör tillverkad i palladium-silver legering.

För att spalta upp HD i H₂ och D₂ krävs en katalytisk process. Detta sker i utbytesreaktorn som är kopplad till den sekundära kolonnen i processen, se också figur 3. I avsnittet om utrustning nedan beskrivs platinerade katalysatorer som används för detta ändamål.

3.4.1 Utrustning

Utrustningen liknar den som används i vanlig kryogenisk industri men behöver anpassas till deuteriumproduktion. Kolonnerna skall kunna arbeta vid låga temperaturer och dessutom vara tillverkade av icke-magnetiskt material. Primärtornen kan vara upp till knappt 50 m höga med diameter upp till drygt 4 m. Sekundära torn har två sektioner vilket möjliggör extern konvertering av HD till H₂ och D₂. Kännetecknande är att kolonnerna är värmeisolerade. Ett sätt att värmeisolera är att innesluta kolonnen i ett koncentriskt vakuumbärl och en inre termisk barriär kyld med flytande kväve. Utrymmet mellan den termiska barriären och kolonnen kan vara fyllt med poröst silika och väte eller helium vid lågt tryck. Alternativt kan kolonnerna vara konstruerade så att en eller flera isolerade kolonner är inneslutna i en gemensam kylanläggning med en termisk barriär kyld med flytande kväve. Den termiska isoleringen är högreflekterande och kylboxen hålls vid vakuum 10⁻³ till 10⁻⁴ Pa eller lägre. Vid arbetstemperaturen -253 °C kan endast flytande väte eller helium användas för kylning. Gasen komprimeras ofta i vattenkylda kompressorer innan den kyls i kylanläggningen. Den slutliga kylningen erhålls genom att expandera gasen i expansionsmotorer eller expansionsturbiner (för mer information om expansionsturbiner hänvisas till appendix 3). Stora kvantiteter flytande väte separeras i destillationstorn som är inneslutna i ”kylboxar”. Vissa typer av värmeväxlare måste hållas vid samma låga temperatur som destillationstornen medan andra kan hållas vid något högre temperatur och då inte behöver vara kylda till samma låga temperatur som tornen.

Diffusörer som används för rening av vätgasen består av rör av palladium-silver legering och är inneslutna i en cylindrisk behållare av rostfritt stål. Gasen får strömma genom rören vid ca 300°C varvid väteisotoperna tränger genom rörväggarna ut i stålcyklern medan orenheterna stannar kvar. Storlekarna på diffusörer kan variera men typiskt är de 10 cm i diameter och mellan 15 till 120 cm långa.

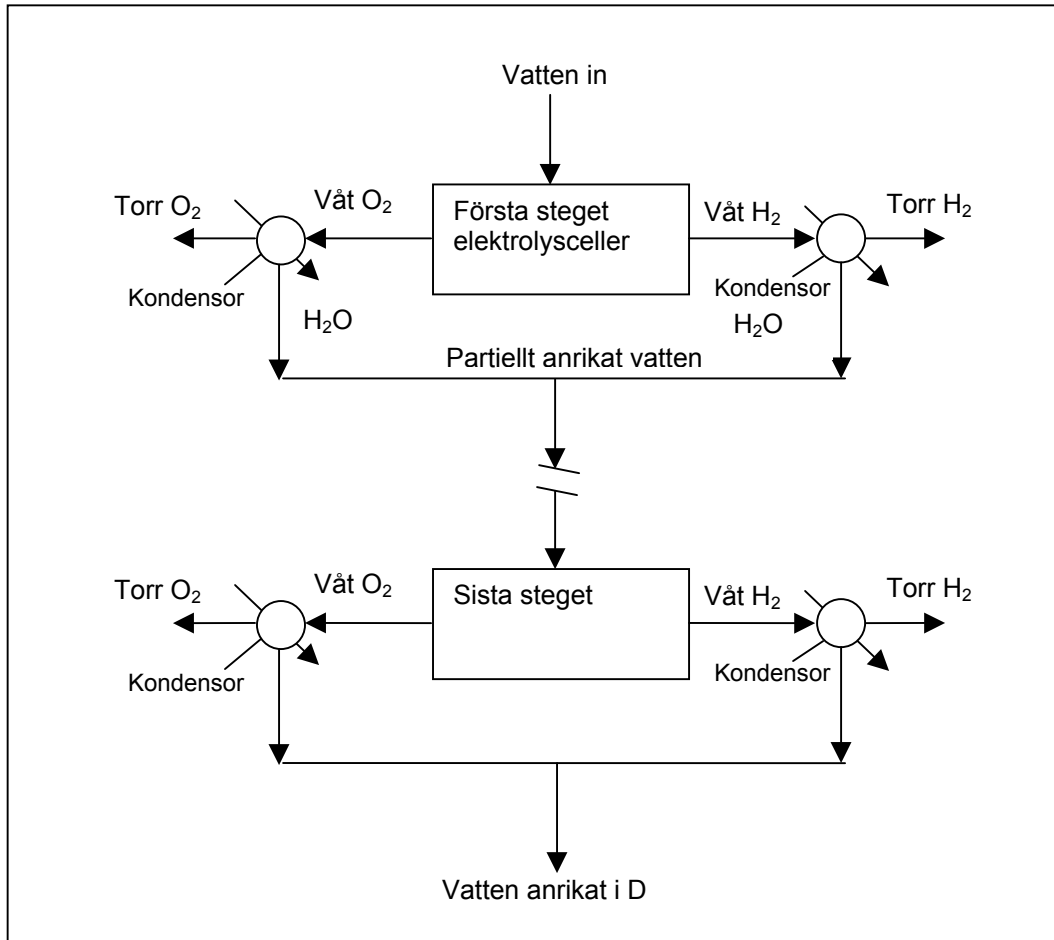
Platinerade katalysatorer tillverkas vanligen i form av pulver, granulat, pellets, sfärer eller små rörformer (Raschigringar). Dimensionerna varierar från mindre än 1 mm till runt 6 mm och färgen på partiklarna kan vara från ljusgrå till svart. Katalysatorer kan framställas i form av bäddar och sådana moduler för tungvattenproduktion är typiskt ca 1 m i diameter och ca 30 cm långa. Speciella kännetecken för platinerade katalysatorer för tungvattenproduktion är att de är impregnerade mot vätning (*wet proofed*) vilket inte är vanligt i normal kemisk industri.

⁷ Källa: World Nuclear Industry Handbook 2002.

3.5 Elektrolys av vatten

Vid elektrolys av vatten till vätgas och syrgas frigörs H_2 upp till 10 gånger snabbare än D_2 vid katoden vilket gör att D_2O koncentreras i elektrolyten. Den bildade vätgasen kan användas t.ex. i Haber-Bosch processen för framställning av ammoniak, vilken tidigare utnyttjades vid Norsk Hydros fabrik i Norge. Denna skillnad i deuteriumanrikning beror på skillnaden i reaktionshastigheten då väte respektive deuterium bildas. Vid elektrolys kan en separationsfaktor på mellan 3-10 erhållas. Med en separationsfaktor på 6 måste 2700 liter vatten elektrolyseras för att erhålla 1 liter vatten med anrikningsgrad 10 %.

Generellt kan sägas att elektrolys utgör en billig metod att framställa små mängder tungt vatten som biprodukt till syrgas och vätgas. Fram till 1943 producerades allt tungt vatten genom elektrolys, och den största producenten var Norsk Hydro i Rjukan. Anrikningen var indelad i två steg. I det primära processteget producerades vatten med 15 atom% deuterium. Elektrolyscellerna hade stålkatoder och skiljeväggar för att förhindra att syrgas och vätgas blandades. Cellerna var seriekopplade utan återflöde av partiellt anrikat väte. Av det vatten som matades in i processen elektrolyserades 73 % och 27 % fördes vidare i form av vattenånga som kondenserades och fördes in i nästa högre steg i kaskaden. Slutprodukten från primärsteget fördes vidare till en sekundär, mindre, niostegs processenhet som anrikade till en slutprodukt av rent D_2O . Idag används elektrolytisk anrikning i Nangal i Indien för att producera väte anrikat till 3,1 ggr den naturliga halten av deuterium.



Figur 4. Flödesschema för elektrolytisk anrikning av deuterium

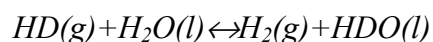
I figur 4 visas ett flödesschema för processen utan återförande av vatten utarmat i deuterium. Ett problem med detta förfaringsätt är att väte förloras ur processen. Flödesschema för processen med återflöde av vatten är mycket lik denna med modifikationen att vätgasen från varje processteg förbränns till vatten och återförs till närmast tidigare processteg d v s in i processteg i förs anrikat vatten från steg $(i-1)$ samt utarmat väte förbränt till vatten från steg $(i+1)$.

Separationsfaktorn beror på katodmaterial, elektrolytens beskaffenhet och är omvänt proportionell mot celltemperaturen. Generellt ger en basisk elektrolyt bättre separationsfaktor än en sur. I de flesta anläggningar (även Nangal) används kaliumhydroxid (KOH) som elektrolyt i kombination med stålkatod. Processtemperaturen ligger mellan $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ och $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Separationsfaktorer varierar mellan 3,8 och 7,0 för primärenheter och mellan 6 och 10 för sekundärenheter. De lägre värdena för primärenheter beror främst på högre celltemperatur, att man har skiljeväggar och svårigheterna med att hålla den större utrustningen ren.

Effektiviteten i en elektrolysanläggning blir nödvändigtvis låg eftersom en betydande mängd deuterium försvinner vid katoden och inte går vidare i anrikningsprocessen. För att öka det totala deuteriumutbytet kan man genom förbränning återföra deuteriumrikt väte från sena processteg till elektrolytprocessen som beskrivits ovan.

Återvinning av deuterium från ånga

Deuteriumhalten i vätgas som frigörs vid katoden, även från tidiga processteg, är högre än den naturliga förekomsten. Detta deuterium kan återföras till processen genom en jämviktsreaktion mellan vätgas och vattenånga:



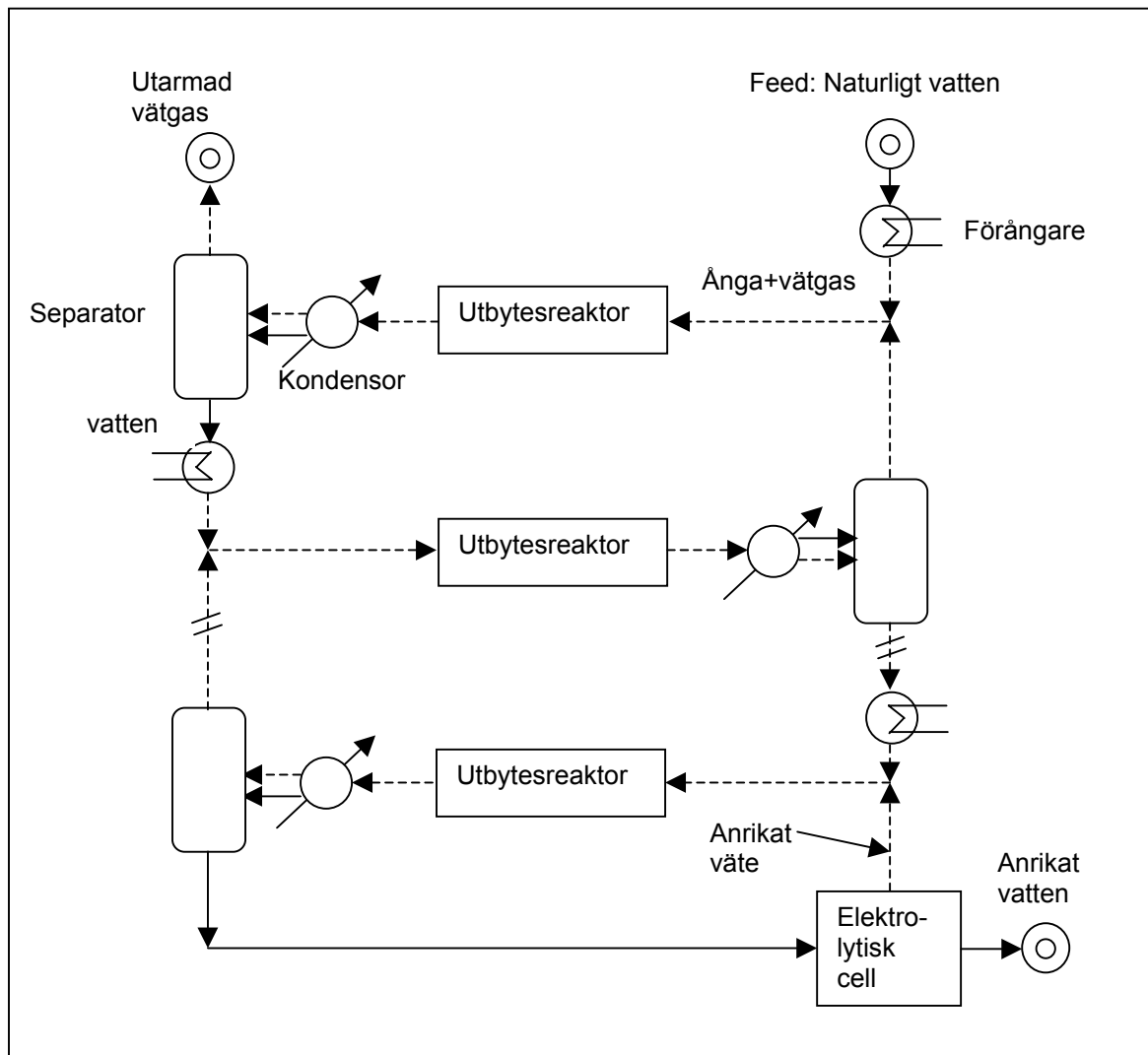
där (*g*) och (*l*) betecknar gas- respektive vätskefas .

Vätgas som innehåller högre halt av deuterium än den naturliga blandas med vattenånga med naturlig deuteriumhalt. Jämviktskonstanten för reaktionen är sådan att deuterium anrikas i ångan och utarmas i vätgasen. Genom att efteråt kyla ångan och separera vätgas och vatten kan deuterium överföras från gasen till vattnet utan väteförbränning. En fördel med detta förfaringssätt är att inget dyrbart väte förloras ur processen. Reaktionshastigheten är mycket låg i frånvaro av katalysator. Ett möjligt arrangemang av utbytesreaktorer visas i figur 5 nedan.

I en sådan kaskad fungerar varje steg bestående av utbytesreaktor, förångare, kondensator och separator som en platta i en utbyteskolonn. Anrikningen av deuterium i elektrolysen är inte nödvändig för att denna process skall fungera. Ett tillräckligt antal steg i utbytesprocessen kan också ge den önskade anrikningsgraden. Den elektrolytiska cellen fungerar då endast som återkokare. Det maximala deuteriumutbytet för denna process vid 80 °C är åtminstone dubbelt så stort som det som (med ekonomiska argument invägda) är möjligt för enbart elektrolytisk separation. I Rjukan utnyttjades ånga-vätgasutbyte med en nickelkatalysator för att öka effektiviteten i anrikningsprocessen.

3.5.1 Utrustning

För vattenelektrolys krävs elektrolysceller tillverkade i rostfritt stål med separata anod- och katodkammare. I Norge använde man i den andra kaskaden kärl om ca 50 liter styck och 490 kW (700V resp. 700 A). Såväl katoder som anoder är oftast av vanligt järn, dock kan man även använda stål som katodmaterial. Som elektrolyt används oftast KOH. Det behövs också förbränningsapparater av syrafast stål samt tillgång till likströmsomvandlare och relaterad teknologi.



Figur 5. Kaskad av utbytesreaktorer för vatten-vätgasutbyte. I förångaren evaporeras vatten till ånga som tillsammans med vätgas förs in i utbytesreaktorn där jämviktsreaktionen mellan vatten och vätgas sker. Slutligen separeras deuteriumanrikat vatten och utarmad vätgas i separatorn.

3.6 Övriga utbytesprocesser

Även om man idag inte använder naturgas som deuteriumkälla skulle det vara möjligt att göra i framtiden. En process som eventuellt skulle kunna användas för att utvinna väte ur gasen är den som används för att tillverka ammoniak från metan. Det första steget i denna process är konvertering av metan med ånga över en nickelkatalysator under tryck och förhöjd temperatur. Detta ger en produkt bestående av CO, CO₂ och H₂. För deuteriumanrikning torde detta vara det enda nödvändiga steget för att sedan kunna anrika den separerade vätgasen. För ammoniakframställning krävs flera processteg där kväve tillförs från luften och gaserna renas.

3.7 Rening av tungt vatten

Reaktorer som använder tungt vatten som moderator eller som både moderator och kylmedel har ett innehåll av 100-700 ton tungt vatten (dock endast några tiotal ton för mindre forskningsreaktorer). Under drift sker en kontinuerlig utspädning av det tunga vattnet med lätt vatten och vattnet måste därför koncentreras upp regelbundet. Upp till 50 % av vatteninnehållet i reaktorn måste renas årligen. En mindre mängd av det tunga vattnet förloras också under drift och små mängder nytt tungt vatten måste därför tillsättas med jämna mellanrum.

Under drift sker också neutronabsorption i deuteriet vilket leder till produktion av radioaktivt tritium. Tritiumkoncentrationen ökar med drifttiden och kan nå nivåer som innebär en risk för strålskador hos personalen. Under kontinuerlig drift och för normal tungvattenomsättning kan nivåer upp till 370 GBq/l erhållas. Detta ger inte upphov till någon skadlig strålnivå utanför reaktortanken. Däremot skulle intag av 0,1 ml sådant vatten innebära en stråldos motsvarande 1 mSv/vecka vilket är den maximala tillåtna dosen för personer som arbetar med strålning⁸.

Det vanligaste är att man har reningsutrustning i anslutning till reaktorerna, men transporter till separata reningsanläggningar sker också. För reningen av det tunga vattnet används i huvudsak två processer. För D₂O-koncentrationer som överstiger 90 % används oftast elektrolys. Om deuteriumkoncentrationen däremot är lägre än 50 % är det mer fördelaktigt att använda processer baserade på vattendestillering (se avsnitt 3.3 resp. 3.5).

⁸ Intag av 40 MBq tritium ger upphov till en intern stråldos motsvarande 1 mSv/vecka.

4 Exportkontroll av utrustning för tungvattenproduktion

Inom exportkontrollregimerna Nuclear Suppliers' Group och Zanggerkommittén har man identifierat viss utrustning för tungvattenproduktion som anses vara relevant att exportkontrollera. Dessa produkter finns idag inkluderade i EUs lagstiftning i Förordning 1334/2000. Utdrag ur denna förordning rörande utrustning för tungvattenproduktion bifogas i Appendix 1.

4.1 Utrustning under exportkontroll enligt NSG Part 1

Nedan beskrivs kortfattat de produkter med anknytning till tungvattenproduktion som idag är under exportkontroll enligt NSG Part 1 d.v.s. ”anläggningar och utrustning som är särskilt konstruerade eller iordningställda för⁹ tungvattenproduktion”.

GS-processen

- Anläggning för vatten-vätesulfidutbyte.
- Kolonner för vatten-vätesulfidutbyte (med vissa krav på storlek, stålsort och tryck)
- Enstegs centrifugalfläktar eller -kompressorer (med vissa krav på tryck och kapacitet) för cirkulation av vätesulfidgas

Ammoniak-väte utbytesprocessen

- Anläggning för ammoniak-väteutbyte.
- Kolonner för ammoniak-väteutbyte (med vissa krav på storlek och tryck)
- Inre delar till utbyteskolonnerna, inklusive stegkontakter, och stegpumpar, även sådana som är dränkbara, som används för produktion av tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.
- Ammoniakkrackers (med vissa krav på tryck) för produktion av tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.
- Katalytiska brännare för omvandling av anrikad deuteriumgas till tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.

Utrustning för användning i olika processer

- Analysatorer för absorption i det infraröda området (med vissa krav på noggrannhet)
- Kompletta uppgraderingssystem för tungt vatten eller kolonner för detta, avsedda för uppgradering av tungt vatten till en deuteriumkoncentration motsvarande reaktorkvalitet.

4.2 Utrustning under exportkontroll enligt NSG Part 2

Nedan beskrivs kortfattat de produkter med anknytning till tungvattenproduktion som idag är under exportkontroll enligt NSG Part 2, d.v.s. produkter som har dubbla användningsområden (dual-use produkter).

⁹ Eng. EDP Especially Designed or Prepared for

GS-processen

- Utbyteskolonner (med andra krav på diameter än enligt Part 1) för vatten-vätesulfid och inre kontaktnordningar (med vissa krav på tryck, material och storlek)

Ammoniak-väte utbytesprocessen

- Konverteringsutrustning för ammoniaksyntes i vilka syntesgaserna (kväve och väte) avlägsnas från en högtryckskolonn för utbyte av ammoniak/väte och där den syntetiserade ammoniaken återförs till kolonnen.
- Pumpar som kan cirkulera koncentrerad eller utspädd kaliumamidkatalysator i flytande ammoniak (med vissa krav på pumpkapacitet, koncentration och tryck)

Kryogenisk destillering

- Kolonner för kryogenisk destillering av väte (med vissa krav på storlek, tryck, temperatur och material)
- Expansionsturbiner och expansionsturbindrivna kompressorer med speciella krav på temperatur och vätgasgenomströmning

Vatten-väte utbytesprocessen

- Platinerade katalysatorer som befrämjar väteisotoputbyte mellan väte och vatten för att utvinna tritium ur tungt vatten eller för produktion av tungt vatten.

Vattendestillering

- Fyllkroppar tillverkade av fosforbronsnät (kemiskt behandlade för att förbättra vätbarheten) för användning i kolonner för vakuumdestillering.

4.3 Övrig känslig utrustning

Då mycket av den utrustning som krävs för tungvattenproduktion liknar sådan som används i kemisk och petrokemisk industri är det svårt att exportkontrollera all utrustning som skulle kunna användas för tungvattenproduktion. Sådan exportkontroll skulle i så fall möjligen även drabba legitim kemisk industri. Export av sådan mer ”normal” utrustning kan förstås stoppas ändå om misstanke finns att den skall användas för tungvattenproduktion i något kärnvapenprogram.

Export av reservdelar och komponenter till utrustning som idag är under kontroll kan också vara relevant att stoppa.

Nedan listas en del generell utrustning som kan tänkas vara användbar vid tungvattenproduktion och som det kan vara relevant att ha extra kontroll på vad gäller export till riskländer.

- extraktions- och destillationskolonner
- plattor och packningar (tillverkade i 304 eller 316 rostfritt stål)
- värmväxlare (ytterhölje i kolstål, inre rördelar av rostfritt stål)
- centrifugalpumpar för vätesulfid
- kyltorn

- UPS¹⁰, dvs avbrottssäkrade spänningsaggregat
- masspektrometer
- rör och rörkopplingar av kolstål och/eller rostfritt stål
- explosionssäker elektrisk utrustning
- kolvkompressorer
- tryckgivare
- scrubbers¹¹
- kokare, ångkokare

¹⁰ Uninterruptable Power Supply

¹¹ scrubbers är utrustning som används för att rena eller "tvätta" gas

5 Indikatorer på tungvattenproduktion

Inköp av ovan nämnda produkter som är kontrollerade enligt NSG Part 1 pekar på att utrustningen skall användas till tungvattenproduktion. Även de kontrollerade produkterna med dubbla användningsområden ("dual-use") ger en god signal om att de skulle kunna användas i tungvattenproduktion, även om dessa produkter har dubbla användningsområden och även skulle kunna ha ett icke-nukleärt användningsområde.

Annan utrustning som behövs (se avsnitt 4.3) kan tillsammans med andra indikatorer ge en bra bild av situationen. Nedan beskrivs några ytterligare indikatorer som kan användas för att bedöma om ett land ägnar sig åt fördold tungvattenproduktion.

Speciellt kan nämnas att utrustning för deuteriumanrikning kräver god läcktäthet som åtminstone behöver vara en storleksordning större än för konventionell kemisk industri.

GS-processen

- Vätesulfid är en illaluktande gas som man skulle kunna känna lukten av i närheten av en anläggning som hanterar sådan gas
- Då vätesulfid är både giftig, korrosiv och lättantändlig kan anläggningar som hanterar sådant vara försedda med olika säkerhetssystem som skulle kunna identifieras

Ammoniak-väte utbytesprocessen

- Ammoniak har en karaktäristisk lukt som kan kännas runt anläggningen
- Katalysatorn kaliumamid¹² (ej exportkontrollerad) behöver inköpas

Kryogenisk destillering

- Kryogenisk utrustning är ofta värmeisolerad och eventuellt täckt av frost
- Kombination av primära och sekundära destillationskolonner
- On-line analys av isotopsammansättning mellan sekundära kolonner och katalytiska utbytesreaktorer

Vattenelektrolys

- Kräver likström (typiskt 1000 V/1000 A)
- Anläggningen ofta kombinerad med vätgasproducerande anläggning
- Stora skyddsåtgärder har vidtagits på anläggningen
- Hög elenergiförbrukning
- Kaskadkoppling av cellerna är specifik för deuteriumproduktion

¹² Halten kaliumamid som behövs i processen är 1-2 mol%

6 Produktionsanläggningar och användning av tungt vatten

GS-processen är historiskt sett den mest använda processen. Ofta skedde tidigare de sista avslutande anrikningsstegen genom vattendestillering. Ca 1000 ton tungt vatten produceras idag globalt per år där odeklarerad militär produktion ej är inräknad. Större produktionsanläggningar finns i Argentina, Indien och USA. Det främsta användningsområdet för tungt vatten är som moderator och kylmedel i tungvattenreaktorer. Mellan 100-700 ton tungt vatten krävs i en effektreaktor som är tungvattenbaserad¹³. En CANDU 6 behöver ca 450 ton tungt vatten, varav man beräknar att årliga förluster uppgår till ca 2,5 ton. För en mindre forskningsreaktor krävs 20-40 ton tungt vatten¹⁴. Andra användningsområden för tungt vatten är inom medicinsk och biologisk forskning, t.ex. studier av transport av väte och deuterium i biologiska system samt för produktion av tritium för militärt bruk.

6.1 Deklarerade anläggningar

De flesta av världens produktionsanläggningar för tungt vatten som idag är i drift finns i Indien. Kanada hade tidigare ett antal anläggningar (Port Hawkesbury, Bruce och Glace Bay) med total kapacitet på 1260 ton/år, men samtliga är nu nedlagda och endast rening av kontaminerat tungt vatten sker i landet. Kanada har också stora lager av tungt vatten för att säkerställa de tillsatser av nytt tungt vatten som årligen krävs i reaktorerna.

¹³ Kraftproducerande tungvattenmodererade reaktorer finns i Argentina, Kanada, Indien, Sydkorea, Pakistan och Rumänien (källa World Nuclear Industry Handbook 2002).

¹⁴ Länder med deklarerade tungvattenbaserade forskningsreaktorer (enligt World Nuclear Industry Handbook 2002): Algeriet, Australien, Frankrike, Indien, Israel, Japan, Jugoslavien, Kanada, Kina, Norge, Tyskland och USA

Tabell 1. Produktionsanläggningar i drift år 2002. Källa: World Nuclear Industry Handbook, 2002.

Land	Lokalisering	Process	Kapacitet
Argentina	Arroyito	ammoniak-väte utbyte	200 ton/år
Indien	Baroda	ammoniak-väte utbyte	67
	Hazira		110
	Kota	GS-processen	100
	Nangal	Elektrolys/Kryodestillering	14
	Talcher	ammoniak-väte utbyte	62
	Tuticorin	ammoniak-väte utbyte	71
	USA	Savannah River	GS-processen

Argentina har ytterligare två anläggningar under konstruktion i Arroyito med något lägre beräknad kapacitet (100 ton/år respektive 150 ton/år). Även Indien har planer på fler anläggningar och det finns uppgift på att flera redan är i drift. I tabell 2 finns anläggningar som ej är i drift idag, men som tidigare använt vätedestillering/ kryodestillering eller vattenelektrolys (anläggningar i f.d. östblocket ej medräknade).

Tabell 2. Nedlagda produktionsanläggningar där man använt vätedestillering/ kryodestillering eller vattenelektrolys enligt ref. [4].

Väte-/kryodestillering	Vattenelektrolys
Hoechst Tyskland	Rjukan&Glomfjord, Norge
Toulouse, Frankrike	Morgantown, W. Va., USA
Domat Ems, Schweiz	Childersburg, Ala., USA
	Dana, Ind., USA
	Trail, B.C., Canada
	Domat Ems, Schweiz

6.2 Norsk Hydros anläggning i Rjukan

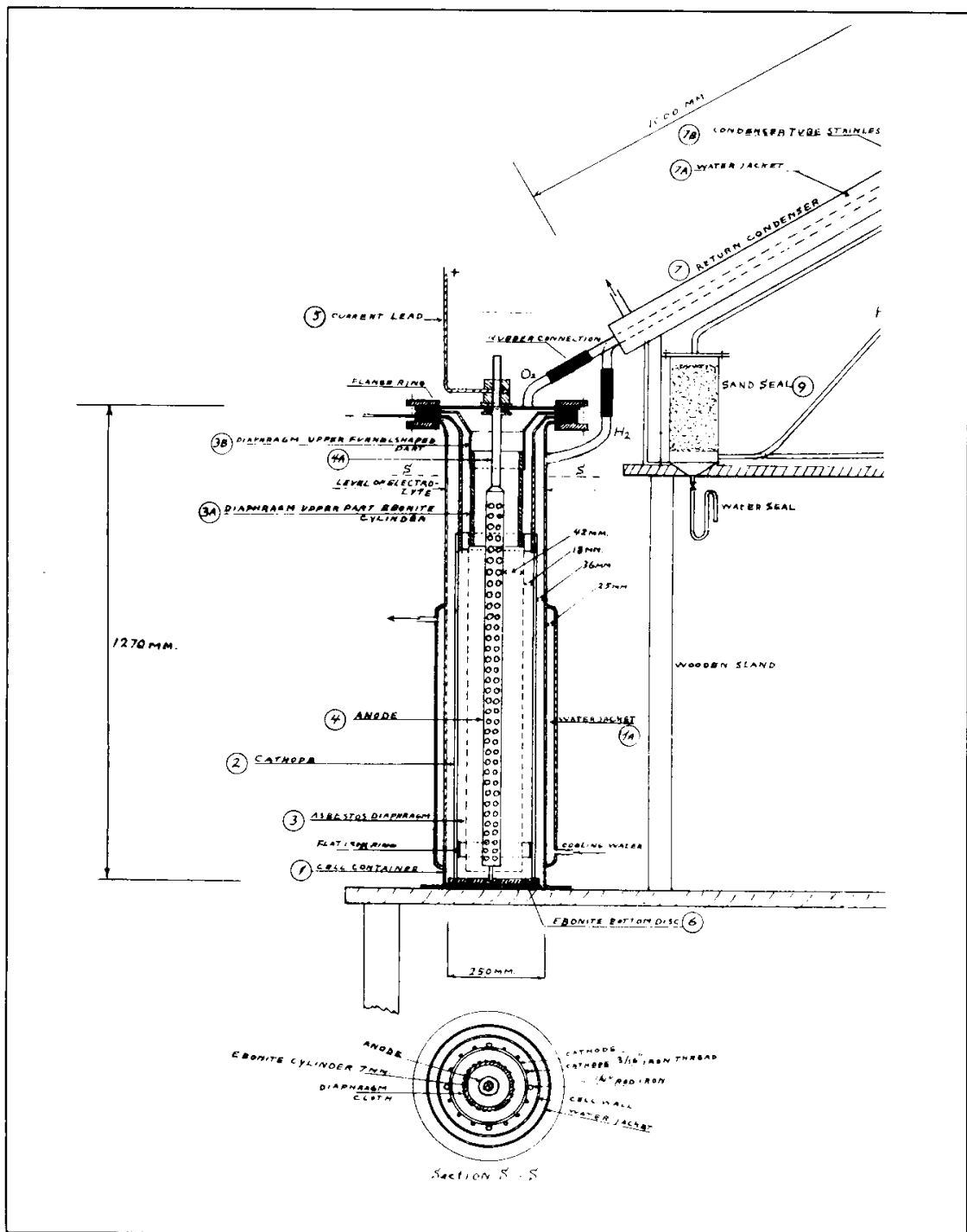
Norsk Hydros anläggning i Rjukan är inte längre i drift men delar av utrustningen finns placerade i museet i Rjukan. Vid Rjukan producerades fram till 1988 totalt ca 450 ton tungt vatten. Tungt vatten exporterades till sammanlagt 36 länder, med de största mängderna till Frankrike, Storbritannien, Sverige, f.d. Västtyskland, Israel, Japan, Kanada och Rumänien. De processer som utnyttjades i produktionen var elektrolys och destillering. Man använde två separata kaskader med elektrolysceller, s k Pechkranzelektrolysörer, där den första kördes vid en högre temperatur än den andra. Storleken på elektrolyscellerna avtog successivt för ökande koncentration av D₂O i elektrolyten. I den andra kaskaden användes kärl om ca 50 liter styck och 490 kW (700V resp. 700 A). Själva elektrolyskärlen var tillverkade i V₂A (ett austenitiskt (rostfritt) stål innehållande 25 % krom, 6-10 % nickel, 0,1-0,5 % kol). Se figur 6. Kärlen hade påsvetsade kylanordningar och explosionslås. Varje cell hade kylda gasåterföringsledningar och en separat destillationsapparat. Membranen i cellerna var tillverkade i asbestduk med invävd Ni-tråd. Såväl katoder som anoder var tillverkade i vanligt järn, dock kan man även använda stål som katodmaterial.

I den första kaskaden uppnåddes en koncentration av 2 % D₂O. I nästa kaskad kördes processen vid lägre temperatur, vilket är mer fördelaktigt för att uppnå hög separationsfaktor.

Här tillvaratogs det vid anoden frigjorda vätet och återfördes till processen som gav en slutlig koncentration av 10 % D₂O. Slutsteget var destillering i en s. k. Kuhnkolonn (se figur 7 och 8) som hade 100 separata kolonner med en diameter av 1-2 cm inneslutna i ett yttre cylindriskt kärl. Själva Kuhnkolonnen finns fortfarande kvar i Rjukan men den används idag inte.

Produktionen av tungt vatten vid Rjukan började redan 1934, två år efter att deuterium hade upptäckts av amerikanen H. Urey. Elektrolysanläggningens främsta syfte var egentligen produktion av vätgas genom elektrolys av vatten för framställning av ammoniak. Från början var man inte klar över vad tungt vatten skulle kunna ha för användning, men det antogs att det skulle få stor betydelse i biokemin kanske främst inom cancerforskningen eftersom hastigheten i kemiska processer påverkas om väte byts ut mot deuterium. Under andra världskriget var tungt vatten en mycket begärlig vara och Tyskland ville lägga beslag på det norska tunga vattnet för sin kärnforskning. Detta var bakgrunden till sabotaget av anläggningen 1943 och sprängningen av färjan som transporterade tungt vatten från Rjukan med slutdestination Tyskland.¹⁵

¹⁵ se vidare referens [5].



Figur 6. Bilden visar en ritning av en Pechkranzcell så som de såg ut i Rjukan. Cellen på bilden kom i bruk under kriget. Bilden är tagen från ref [5].



Figur 7. Bilden visar botten på inneslutningen av Kuhnkolonnen som användes för destilleringen till 99,75 % vid Rjukan. Lägg märke till de separata nipplarna för varje enskild kolonn. Kuhnkolonnen beskrivs närmare i texten.



Figur 8. Bilden visar betongtornet i vilket Kuhnkolonnen i figur 7 är innesluten.

6.3 Det svenska tunga vattnet

Sverige hade under sitt tidiga kärnenergiprogram behov av tungt vatten för sina tungvattenreaktorer¹⁶ – samt för den planerade Marvikenreaktorn. Sverige importerade därför tungt vatten från bland annat USA, Norge och Nederländerna.

Då de svenska planerna på tungvattenbaserade reaktorer övergavs exporterades huvudparten av det svenska tunga vattnet till USA (~25 ton), Norge (~ 6 ton), Kanada (~187 ton) och dåvarande Västtyskland (~10 ton). Idag finns ca 2 ton tungt vatten i Sverige vid Studsvik och vid vissa forskningsinstitutioner.

¹⁶ R1-reaktorn, Ågestareaktorn i Stockholm samt i Studsviks mindre forskningsreaktorer.

7 Referenser

- [1] Nuclear Weapons Databook Volume II, *US Nuclear Warhead Production*, Natural Resources Defense Council, Inc., 1987
- [2] Nuclear Chemistry and Radioanalytical Chemistry, G. Choppin, J. Rydberg, J.O. Liljenzin,
- [3] Isotope Separation, Stelio Villani, American Nuclear Society, 1976
- [4] Nuclear Chemical Engineering, Benedict, Pigford, Levi, McGraw-Hill Company, 1981
- [5] Brennpunkt Vemork 1940-1945, Brun J, Universitetsforlaget AS Oslo, 1985
- [6] <http://www.isis-online.org/>.

APPENDIX 1

Exportkontrollerad utrustning för tungvattenproduktion **Utdrag ur EU förordning 1334/2000 Bil. 1.**

- 0B004 Anläggning för produktion eller koncentring av tungt vatten, deuterium eller deuteriumföreningar och utrustning och komponenter som är särskilt konstruerade eller iordningställda härför, enligt följande:
- a) Anläggning för produktion av tungt vatten, deuterium eller deuteriumföreningar enligt följande:
1. Anläggning för vatten-vätesulfidutbyte.
 2. Anläggning för ammoniak-väteutbyte.
- b) Utrustning och komponenter enligt följande:
1. Kolonner för vatten-vätesulfidutbyte som är tillverkade av finkornstål (t.ex. ASTM A516) med en diameter mellan 6 och 9 m och som kan arbeta vid tryck som är lika med eller högre än 2 MPa och med en korrosionsmån på 6 mm eller mer.
 2. Enstegs centrifugalfläktar eller -kompressorer med låg tryckhöjd (dvs. 0,2 MPa) för cirkulation av vätesulfidgas (dvs. gas som innehåller mer än 70 % H₂S) med en drivningskapacitet lika med eller större än 56 m³/sekund vid tryck lika med eller högre än 1,8 MPa insugningstryck och utrustade med tätningar som är konstruerade för att användas i våt H₂S-miljö.
 3. Kolonner för ammoniak-väteutbyte vars höjd är lika med eller mer än 35 m och med en diameter mellan 1,5–2,5 m och som kan arbeta vid tryck högre än 15 MPa.
 4. Inre delar till utbyteskolonnerna, inklusive stegkontakter, och stegpumpar, inklusive sådana som är dränkbara, som används för produktion av tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.
 5. Ammoniakkrackers med ett drifttryck lika med eller högre än 3 MPa för produktion av tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.
 6. Analysatorer för absorption i det infraröda området som under drift kan analysera förhållandet mellan väte och deuterium när deuteriumkoncentrationen är lika med eller högre än 90 %.
 7. Katalytiska brännare för omvandling av anrikad deuteriumgas till tungt vatten med ammoniak-väteutbytesprocessen.
 8. Kompletta uppgraderingssystem för tungt vatten eller kolonner för detta, avsedda för uppgradering av tungt vatten till en deuteriumkoncentration motsvarande reaktorkvalitet.
- 1A225 Platinerade katalysatorer som är särskilt utformade eller iordningställda för att befrämja väteisotoputbyte mellan väte och vatten för att utvinna tritium ur tungt vatten eller för produktion av tungt vatten.

- 1A226 Fyllkroppar, som kan användas för separation av tungt vatten från vanligt vatten, och som har båda följande egenskaper:
- Tillverkade av fosforbronsnät (kemiskt behandlade för att förbättra vätbarheten) och
 - utformade för att användas i kolonner för vakuumdestillation.
- 1B227 Konverteringsutrustning för ammoniaksyntes i vilka syntesgaserna (kväve och väte) avlägsnas från en högtryckskolonn för utbyte av ammoniak/väte och där den syntetiserade ammoniaken återförs till kolonnen.
- 1B228 Kolonner för kryogenisk destillation av väte, som har samtliga följande egenskaper:
- Utformade för drift vid en inre temperatur av 35 K (-238 °C) eller lägre.
 - Utformade för drift vid ett inre tryck mellan 0,5 och 5 MPa.
 - Tillverkade av antingen
 - rostfritt stål ur 300-serien med låg svavelhalt och med en austenitisk ASTM-kornstorlek nummer 5 eller mer (eller motsvarande standard), eller
 - likvärdiga material som är både temperaturtåliga och väte-kompatibla, och
 - Har en inre diameter av 1 m eller mer och en effektiv längd av 5 m eller mer.
- 1B229 Utbyteskolonner för vatten-vätesulfid och inre kontaktnordningar enligt följande:
- ANM.: För kolonner som är utformade eller förberedda för produktion av tungt vatten, se 0B004.*
- Utbyteskolonner för vatten-vätesulfid som har samtliga följande egenskaper:
 - Ett arbetstryck på 2 MPa eller högre.
 - Tillverkade av kolstål med en austenitisk ASTM- kornstorlek nummer 5 eller mer (eller motsvarande standard).
 - En diameter av 1,8 m eller mer.
 - Sådana inre kontaktnordningar för utbyteskolonnerna för vatten-vätesulfid som anges i 1B229 a.
Teknisk anm.:
De inre kontaktnordningarna i kolonnerna består av segmenterade bottnar med en effektiv diameter av 1,8 m eller mer efter montering, är utformade för att underlätta motströmskontakt och tillverkade av rostfritt stål med en kolhalt av mindre än eller lika med 0,03 %. De kan utgöras av silbottnar, ventilbottnar, klockbottnar eller turbogridbottnar.
- 1B230 Pumpar som kan cirkulera koncentrerad eller utspädd kaliumamidkatalysator i flytande ammoniak (KNH₂/NH₃) som har alla följande egenskaper:
- Lufttäta (t.ex. hermetiskt tillslutna).
 - En pumpkapacitet större än 8,5 m³/h, och
 - någon av följande egenskaper:
 - avsedda för koncentrerade kaliumamidlösningar (1 % eller mer) med ett arbetstryck mellan 1,5 och 60 MPa, eller
 - avsedda för utspädda lösningar av kaliumamid (mindre än 1 %) med ett arbetstryck mellan 20 och 60 MPa.
- 1B232 Expansionsturbiner eller expansionturbindrivna kompressorer med båda följande egenskaper:
- Konstruerade för drift med en utgående temperatur lika med eller lägre än 35 K (-238 °C).
 - Utformade för en vätgasgenomströmning lika med 1 000 kg/h eller mer.

Destillering

Vid destillering utnyttjas att kokpunkten för ingående komponenter i en blandning är olika. Den komponent som har lägst kokpunkt kommer att förångas snabbare och därmed anrikas i ångan medan komponenten med högre kokpunkt anrikas i vätskefasen. I processen används en s.k. fraktionerande kolonn som är uppdelad i ett antal steg separerade av plattor eller bottenar där kondensation sker. Gas stiger uppåt och vätska droppar neråt i kolonnen och på så vis koncentreras gasblandningen uppåt mer och mer för varje steg. För att processen skall vara så effektiv som möjligt bör kontaktytan mellan den stigande ångan och återflödet vara så stort som möjligt vilket är plattornas funktion. På bottenarna eller plattorna kondenserar vätska till en höjd som bestäms av bräddavloppet. Plattorna är tillverkade av material som är speciellt lämpade för kondensering av den aktuella blandningen. Det ideala antalet plattor kan beräknas analytiskt. Antalet plattor beror av hur stort återflöde man tillåter, ju mindre återflöde (reflux) desto fler plattor. Det finns dels ett minsta antal plattor som behövs för att uppnå en given separationsgrad vid totalt återflöde och dels ett minimalt återflöde under vilket det är omöjligt att uppnå separation (eftersom plattorna då kommer så nära varandra att ingen koncentrationsökning uppnås från en platta till nästa).

Bottenar eller Plattor

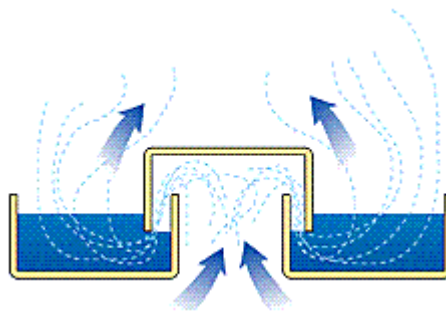
Det finns tre olika typer av plattor eller bottenar för kolonner; *klock-* eller *bubbelbotten-*, *silbotten-* och *ventilbottenplattor* som mer och mer tar över efter klockbotten.

Klockbottenplattan har hål försedda med vertikala rör med ett lock över varje rör, den s.k.

klockan, se vidare figur 9. *Silbottenplattor* har bara enkla hål i plattan medan de s.k.

ventilbottenplattorna har varierbar storlek på hålen. Alla tre typerna har separata nedåtleddningar som underlättar för vätskan att strömma nedåt.

Klockbottenplattor är dyra men kan användas vid mycket låga vätskeflöden. *Silbottenplattor* har en mycket enkel konstruktion men kräver en minsta flödes hastighet hos ångan för att inte vätskan skall rinna ner genom hålen i plattan, för hög ångflödes hastighet leder till effektivitetsförluster. *Ventilbottenplattor* har lyftbara lock över hålen som gör att öppningarnas storlek blir självjusterande beroende på flödet genom öppningen. Dessa plattor kombinerar fördelarna hos klockbottenplattorna och de perforerade plattorna utan många av de respektive nackdelarna.



Figur 9. Principskiss av klockbotten, gasen strömmar uppåt och vätskan rinner nedåt. På varje platta finns flera klockor och dessutom ett avlopp för att vätska skall kunna rinna nedåt. Källa SPI – Svenska Petroleum Institutet [sic!].

Oftast är det så att det faktiska antalet steg som krävs i en kolonn är fler än det ideala antalet, effektiviteten varierar mellan 30 och 100 %. Eftersom vätskans sammansättning varierar uppåt i kolonnen måste man ta hänsyn till detta vid bestämning av antalet plattor.

Hur väl kolonnerna fungerar bestäms av fyra olika faktorer: vätske- och ånghastighet, fysiska egenskaper hos vätska och ånga, hur mycket vätska som fångas in av den stigande ångströmmen och flödeshydrauliken för vätskan och gasen över och genom plattan. Ånghastigheten är den viktigaste parametern för kolonndiametern. Kolonnens diameter, plattseparationen och plattornas design är de viktigaste parametrarna för totala effektiviteten. Det är snarare så att plattdesignen bestäms av kolonnens beskaffenhet än vice versa.

Separationseffektiviteten för en platta minskar med ökande ånghastighet, effektivitetsminskningen är mindre ju större separationen mellan plattorna är, kapaciteten begränsas av nedåtleddningarnas förmåga att bära återflödet snarare än öppningarnas förmåga att hantera ångan.

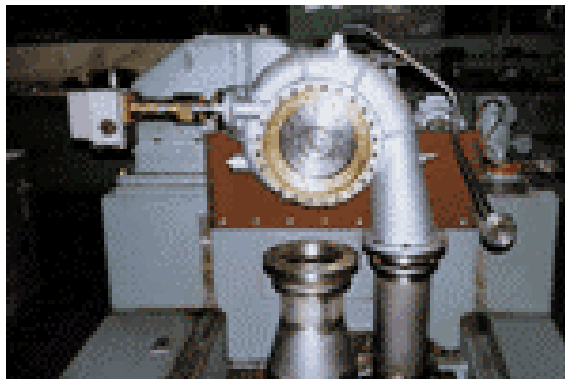
Ett annat sätt att uppnå stor kontaktyta mellan vätska och gas är med s.k. packade kolonner där hela kolonnen är fylld med någon sorts packning. Sådana kolonner kom i bruk under 1990-talet och är effektivare än kolonner med bottenar. Att utveckla en fungerande process för en packad kolonn är dock svårare än att utveckla en process för en kolonn försedd med bottenar. Detta är ett skäl till varför det är vanligt att man använder kolonner med bottenar/plattor och inte packade kolonner för småskaliga processer.

I en packad kolonn sker anrikningen kontinuerligt när den uppåttigande ångan möter vätskan. Packningen, som ofta är ringformad, skall ha så stor yta som möjligt. Materialet bestäms av vätskans korrosiva egenskaper. Vid höga refluxkvoter är vätskemassan ungefär lika stor som ångmassan vilket inte gäller vid låga refluxhastigheter. Eftersom ångan har mycket lägre densitet så passerar alltså en liten mängd vätska en stor mängd ånga och det är alltså viktigt att få en god fördelning av vätskan. Materialet i packningen måste väljas så att man får så god vätning som möjligt.

APPENDIX 3

Expansionsturbiner

Nyckelkomponenterna i en expansionsturbin är voluten (snäckan), statorn och rotorn. Voluten är en spiralformad ledning som utgör turbinens infattning. Gasen leds in genom en inloppsfläns och rör sig i spiral in mot statorn som består av en serie centrifugalblad som omger rotorn och leder gasen i lämplig vinkel mot rotorns periferi. Rotorn utvinner energi från processgasen och kyler den genom expansion. Om expansionsturbinen driver en kompressor kallas den kombinerade enheten en expansionsturbin-kompressorenhet. De två kompressorhjul (turbin-kompressor) i en enhet kan vara fästa vid en gemensam axel. Det kan vara mycket svårt att se skillnad på expansionsturbinen och kompressorn i en sådan enhet. Turbinrotorer är ofta tillverkade av aluminium eller aluminiumlegeringar eftersom sådana har hög hållfasthet i förhållande till vikt och dessutom karakteriseras av ökande draghållfasthet, sträckgräns och sträckbarhet med sjunkande temperatur. Höljet till expansionsturbiner är typiskt tillverkat i krom-nickel rostfritt stål. Typisk storlek på en rotor kan vara 8-10 mm. Typiska hastigheter är 85000 rpm. En expansionsturbin ger större temperaturreduktion än en expansionsventil.



Figur 10. Expansionsturbin. Källa Cryogenmash.