

Forskning

---

**Bedömning av kemiska fenomen med betydelse för silfunktionen i Ringhals PWR-reaktorer**

Jan-Olov Liljenzin

Januari 2005

# SKI-perspektiv

Forskningsprojektet genomfördes som stöd för SKI:s tillsyn och stödjer en pågående utredning om högtrycksin pumpning i PWR. Syftet med utredningen är att klarlägga om material som passerar igenom sumpsilarna kan skada pumparna för högtryckin pumpning i PWR efter en kylmedelsförlust. Man planerar att införa nya sumpsilor i Ringhals 3 och 4 och forskningsprojektet stödjer en eventuell granskning inför bytet.

Under en friblåsning i Barsebäck 2 år 1992 upptäcktes att isolering som revs loss satte igen silarna i kondensationsbassängen där vatten hämtas för nödkylning av härden och sprinkling av inneslutningen. Detta ledde till en rad åtgärder nationellt och internationellt såsom byte till större silor och utbyte av isolering. I Sverige infördes nya silor även i en PWR (Ringhals 2) som har fiberisolering på ånggeneratorerna. För Ringhals 3 och 4, som i huvudsak har spegelisolering, planeras utbyte av silarna under 2005.

Det har under senare tid framkommit information som tyder på att kemin i en PWR-sump kan påverka igensättning av silor. Speciellt noterades att olika typer av fiberisolering med olika kemiska sammansättningar kunde ha betydelse för igensättningsförloppet. Syftet med forskningsprojektet är att bidra till förståelse av kemins möjliga påverkan i svenska PWR. Speciellt ville SKI ha belyst vad som troligen händer i tidsskalorna timmar, dygn, veckor och månader efter en LOCA.

## Projektinformation

SKI:s handläggare för projektet har varit Oddbjörn Sandervåg

Projektnummer: 200405009

Dossier/Diarienummer: 14.5-040596

## Forskning

---

# **Bedömning av kemiska fenomen med betydelse för silfunktionen i Ringhals PWR-reaktorer**

Jan-Olov Liljenzin

Liljenzins data och kemikonsult  
Dr Forselius gata 36  
413 26 Göteborg

Januari 2005

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.

## Sammanfattning

En utredning av olika kemiska fenomen som kan påverka silfunktionen efter en LOCA i en PWR har genomförts. pH-värden och halter har beräknats för inneslutningens vatten som funktion av tid och temperatur. Därvid har främst fokuserats på effekten på glasulls upplösning och utfällning av amorf kiselsyra samt korrosion av galvaniserade ytor med åtföljande risk för utfällning av zinkhydroxid vid pH-ökning och avkylning. Slutligen har även biologisk tillväxt av mikroorganismer diskuterats. En grov klassning av fenomenens betydelse i en förenklad tidsskala ger följande slutsatser:

Timmar efter inträdandet av en LOCA

- Utfällning av zinkhydroxid och/eller zinkfosfat
- Upplösning av glasull som leder till stigande halt kiselsyra i vattnet

Dygn efter inträdandet av en LOCA

- Fortsatt upplösning av glasull med stigande halt av kiselsyra i vattnet
- Eventuell utfällning av fosfater/karbonater av metalljoner som lösts från glasullen

Veckor efter inträdandet av en LOCA

- Fortsatt långsam upplösning av glasull med risk för utfällning av kiselsyra
- Eventuell utfällning av fosfater/karbonater av metalljoner som lösts från glasullen
- Begynnande tillväxt av mikroorganismer i vatten och på ytor efter mutering som leder till uppkomst av organismer anpassade till den rådande miljön

Månader efter inträdandet av en LOCA:

- Fortsatt långsam upplösning av glasull med risk för utfällning av kiselsyra
- Eventuell utfällning av fosfater/karbonater av metalljoner som lösts ut från glasullen
- Fortsatt tillväxt av mikroorganismer

## Abstract

An evaluation has been made of the various chemical phenomena that could have an effect on the performance of recirculation strainers after a LOCA in a PWR. Values of pH and concentrations in the water at the bottom of the containment have been calculated as functions of time and temperature for a postulated LOCA. The behaviour of glass wool insulation, its dissolution, and precipitation of amorphous silic acid have been evaluated. Also the corrosion of galvanized surfaces has been considered. Dissolution of zinc by hot boric acid solution can lead to a later precipitation of amorphous zinc hydroxide or phosphate when pH increases and temperature drops. Also a possible growth of microorganisms is discussed. A rough classification of the various phenomena possible along a simplified time scale yields the following conclusions:

### Hours after the beginning of the LOCA

- Precipitation of zinc hydroxide and/or phosphate.
- Dissolution of glass wool giving rise to an increasing concentration of silic acid in the water.

### Days after the beginning of the LOCA

- Continued dissolution of glass wool and increasing concentration of silica in the water.
- Perhaps a precipitation of phosphates or carbonates of the metal ions released during dissolution of glass wool.

### Weeks after the beginning of the LOCA

- Continued slow dissolution of glass wool leading to a risk of precipitation of amorphous silica.
- Perhaps a precipitation of phosphates or carbonates of the metal ions released during dissolution of glass wool.
- Initial growth of microorganisms in the water and on surfaces after mutations and adaptation to the existing environment.

### Months after the beginning of the LOCA

- Continued slow dissolution of glass wool leading to a risk of precipitation of amorphous silica.
- Perhaps a precipitation of phosphates or carbonates of the metal ions released during dissolution of glass wool.
- Continued growth of adapted microorganisms.

# Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>Bakgrund .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Tänkbara källor till gelatinösa massor i inneslutningens vatten.....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Glasfiberull (glasull) och mineralull.....</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Glasullsisolering .....</b>	<b>8</b>
4.1	Tillverkning .....	8
4.2	Glasstrukturen .....	8
4.3	Kemisk sammansättning .....	9
4.4	Fiberdimensioner .....	9
4.5	Åldring av glasullsisolering .....	9
4.6	Upplösning av glasull.....	10
4.7	Löslighet av amorf kiselsyra.....	12
<b>5</b>	<b>Beräknade vattenvolymer, temperaturer och pH-värden under en LOCA.....</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Upplösning av glasull under en LOCA .....</b>	<b>16</b>
<b>7</b>	<b>Uppträdande av zink från galvaniserade ytor under LOCA-betingelser .....</b>	<b>16</b>
<b>8</b>	<b>Växt av mikroorganismer .....</b>	<b>18</b>
<b>9</b>	<b>Slutsatser.....</b>	<b>19</b>
<b>Bilagor .....</b>		<b>20</b>
I	Mineralull - framställning och egenskaper .....	20
<b>Referenser .....</b>		<b>21</b>

# 1 Bakgrund

Vid rörbrott i primärsystemet på en PWR, en LOCA, kommer med stor sannolikhet betydande mängder av rörisolering att rivras loss och spolras ned i inneslutningens nedre delar. Borerat vatten tillförs primärsystemet från befintliga ackumulatörer när trycket i primärsystemet sjunker kraftigt. Därefter börjar nödkylning genom att borerat vatten från RWST-tanken injiceras i primärsystemet. Vatten från denna källa sprinklas också i inneslutningen för att begränsa temperatur och tryck. Under tiden närmast efter rörbrottet råder en temperatur i inneslutningens vatten runt 100°C. När innehållet i RWST-tanken tagit slut har troligen temperaturen på inneslutningens vatten sjunkit ned mot 80–90°C. Då är det tänkt att man skall övergå till recirkulation av vatten från inneslutningen via dess silar. Denna recirkulering kan pågå under längre tid. Det är då viktigt att man inte får igensättning av silarna under denna tid. Finfördelad glasfiber kommer att bilda en filterkaka på silarnas yta. Även om silarna har tillräcklig yta för att fungera under dessa omständigheter med ett tolerabelt tryckfall kommer deras funktion att kunna äventyras om gelatinösa fällningar bildas i inneslutningen. Det har nu rapporterats att ett sådant fenomen har observerats i praktiken. Avsikten med denna utredning är att försöka belysa vilka fenomen som kan ge sådana gelatinösa massor i inneslutningens vatten. Med ledning av resultaten föreslås sedan lämplig sammansättning av det vatten som kommer att användas vid planerade studier av silfunktionen vid realistiska temperaturer och temperaturförlopp.

## 2 Tänkbara källor till gelatinösa massor i inneslutningens vatten

Det finns ett flertal möjliga mekanismer som kan ge upphov till gelatinösa massor i inneslutningens vatten efter ett stort rörbrott. Vissa av dessa kan uppträda relativt snart efter haveriet medan andra först kan förväntas efter en längre tids recirkulation av vatten. Dessa kan vara:

– I ett kort tidsperspektiv

1. Upplösning av glas från fiberisoleringen som vid kylning av vattnet och/eller pH-sänkning leder till utfällning av kiselsyra.
2. Upplösning av oxidskikt från galvaniserade ytor som kan leda till utfällning av gelatinösa hydroxider/fosfater när strilvatten når inneslutningens botten med det där rådande pH-värdet och temperaturen.
3. Upplösning av komponenter från betongytor med strilande borsyrelösning. Den eventuella pH-ändring som inträffar vid uppblandning med inneslutningens vatten kan leda till utfällning av gelatinösa silikater och liknande.
4. Upplösning av färgkomponenter från målade väggar och målade utrustning med strilande borsyrelösning. Om dessa lösningar är pH-känsliga kan organiska ämnen bilda geler vid utfällning i inneslutningens vattenvolym.

– I ett långt tidsperspektiv

1. Tillväxt av mikroorganismer och svampar kan ske på ytor i inneslutningen och i inneslutningens vatten. Även om borsyra motverkar tillväxt av mikroorganismer kan med tiden stammar utvecklas som tål den aktuella miljön. Vattnets innehåll av fosfat och utlösta ämnen från målade ytor gör att detta blir ett näringsrikt odlingssubstrat. Levande och döda organismer kan sedan sätta igen porerna på de glasullsbelagda silarna.

2. Upplösta ämnen från oxidskikt på metallytor och frilagda betongytor kan vid pH-ändringar eller avkylning ge upphov till gelformiga utfällningar.

I det följande kommer först glasullens betydelse för eventuell utfällning av gelatinös kiselsyra att behandlas. Glasullsisoleringens egenskaper och uppträdande kommer att ges ett relativt stort utrymme eftersom detta material antagligen är grunden till den mest troliga mekanismen vid relativt korta tider. Därefter kommer upplösning av zinkoxid och utfällning av gelatinös zinkhydroxid att behandlas.

### **3 Glasfiberull (glasull) och mineralull**

Båda dessa material har använts som isolermaterial i PWR. De är, enligt definitionen av glas, båda uppbyggda av glasfiber. Skillnaden ligger huvudsakligen i de råvaror som används vid framställningen av glaset och produktens kemiska sammansättning. Glasfiber tillverkas från en glasmassa som framställs genom smältning av en blandning av relativt rena råvaror på samma sätt som annat glas. Mineralull framställs ur en glasmassa som har ett naturligt förekommande mineral som huvudråvara, t.ex. diabas eller en oren dolomit. För att ge den glasmassa som erhålls vid nedsmältning av mineralet lämpliga egenskaper tillsätts koks och ibland även mindre mängder av andra kemikalier. Fibern påminner således om ett vulkaniskt glas i trådform. Mer data om mineralull och dess framställning ges i bilaga I.

## **4 Glasullsisolering**

### **4.1 Tillverkning**

En typisk mängd blandas från lämpliga mängder av råvarorna sand, dolomit, soda, natriumsulfat, rasorit, natriumklorid, fonolit, natriumnitrat, kalk, baryt, colemanit och kolpulver eller dieselolja. Mängden smälts kontinuerligt i en gas- eller elvärmd glasvanna. Bildad glasmassa får rinna nedåt i en smal stråle varvid den träffar en snabbt roterande skiva med rillor. Glasmassan kastas då ut som fina trådar. Dessa klipps av med hjälp av luftstrålar och de stelade fibrerna faller sedan ned på ett transportband där de bildar en porös matta, glasull. Vid tillverkning av rörskålar (halvcylindisk rörisolering med ytskikt av någon metall, plast eller papper) kapas mattan i lämpliga segment med vattenstrålar under högt tryck. Mattsegment besprutas med ett organiskt bindemedel (ofta ett harts baserat på karbamid), formas i värme, kläds ut- och invändigt och är sedan färdiga.

### **4.2 Glasstrukturen**

Huvudkomponenten är kiseldioxid som bildar ett oregelbundet skelett i form av små tetraedrar som förbinds via sina hörn. Dessa består av en central kiselatom bunden till fyra syreatomer placerade i tetraederns hörn. Samma typ av tetraedrar finns i kristallin kvarts. Skillnaden från kristallin kvarts är oregelbundenheten i strukturen hos glaset orsakad bland annat av att metallatomer binds slumpvis till vissa tetraederhörn via en syrebrygga, vilket ger ett relativt stort smältpunktsintervall – från mjukning till flytande form. Bor kan bilda pyramidformade strukturer med en boratom bunden till tre syreatomer i pyramidens bashörn. Genom en kombination av kisel och en mindre mängd bor får man glas med bättre



långt oregelbundenhet i strukturen, vilket bland annat minskar glasets tendens att kristallisera. Övriga metaller ingår som oxider och sitter antingen i de mellanrum som bildas i det oregelbundna nätverket av tetraedrar eller direkt bundna till någon kiselatom via en syrebrygga. Genom en kombination av halterna av olika alkalimetaller, alkaliska jordartsmetaller, aluminium och bor kan man framställa glasmassa med önskade egenskaper i form av smältpunktsintervall och viskositet. Den valda kombinationen ger även det stelnade glasets dess kemiska och fysikaliska egenskaper.

### 4.3 Kemisk sammansättning

Ur kända data om vilka material som brukar ingå i den mängd som används vid framställning av glasmassa till glasullsproduktion kan man förmoda att följande grundämnen förekommer i glasfiber (listan är approximativt ordnad i sjunkande halt): Si, Na, Ca, B, Ba, Mg, Al, K, Fe och Ti. De individuella halterna av dessa grundämnen varierar något eftersom de justeras med hänsyn till använda råvarors pris och kvalitet samt glasmassans önskade egenskaper. Det glas som används som utgångsmaterial för produktion av glasull är således ett borhaltigt glas.

### 4.4 Fiberdimensioner

Prov på ett äldre isolermaterial från Gullfiber visar att de enstaka tjocka fibrerna har en diameter av storleksordningen 0.04 mm medan flerparten är tunnare, ca 0.001 mm eller mindre. Detta medför att glasullen har en stor reaktiv yta per viktsenhet. För de aktuella överslagsberäkningarna antas att man kan räkna med en medeldiameter på 0.001 mm och att alla fibrer har denna diameter. I verkligheten ger detta antagligen något för lågt värde på yta/vikt-kvoten (den specifika ytan). Med en antagen glasdensitet på  $2.5 \text{ g/cm}^3$  och en fiberdiameter på 0.001 mm blir den specifika ytan då ca  $1600 \text{ m}^2/\text{kg}$  glasull. Enligt datablad från Gullfiber är densiteten hos glasullsisolering ca  $15 \text{ kg/m}^3$ , vilket skulle ge en specifik yta på ca  $24000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  isolering. Förändring av ytans storlek under glasullens upplösning har försumrats för att kraftigt förenkla beräkningarna av upplösningshastighet och upplöst mängd. Eftersom de finaste fibrerna kommer att försvinna först kommer ytan att minska med tiden. Detta har försumrats helt, vilket leder till en överskattning av upplöst mängd vid längre tider.

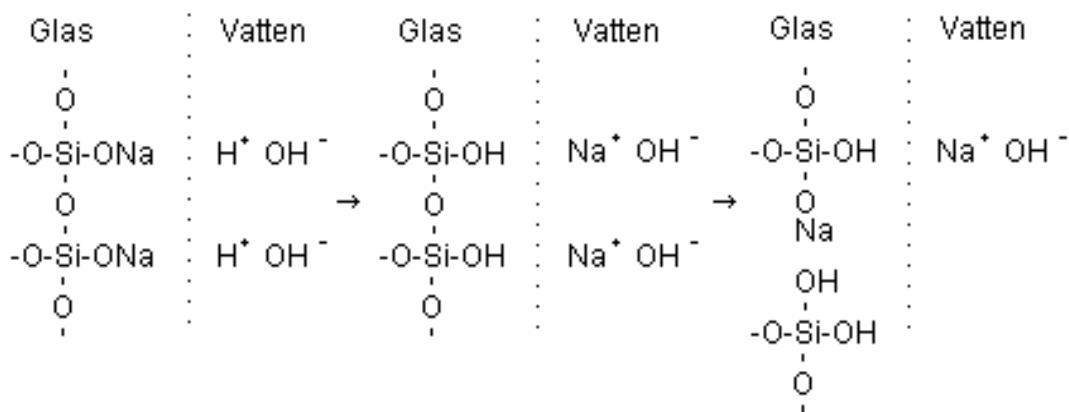
### 4.5 Åldring av glasullsisolering

När isoleringen utsätts för förhöjda temperaturer av den storleksordning som är aktuell för ytan på ångledningar och ånggeneratorer kommer i första hand bindemedlet att förstöras genom oxidation i närvaro av luft eller genom termisk sönderdelning. Efter en lång tid vid hög temperatur kommer även glasets struktur att förändras något – i extremfall erhålls en liten kristallisering av glasets, vilket kan medföra sprickbildning i de enskilda fibrerna. Om isoleringen sitter runt rör i primärsystemet kommer även strålning från dessa rör att ge en långsam upplagring av energi i glasets i de kallaste områdena, det vill säga i isoleringens yttre skikt. En sådan energiupplagring minskar glasets stabilitet och ökar dess upplösningshastighet i vatten något.

## 4.6 Upplösning av glasull

Ingen större hänsyn till glasets upplösningshastighet i vatten har antagligen tagits vid komponering av glasmassans sammansättning. Upplösningshastigheten bör därför med stor sannolikhet vara högre än för de borsilikatglas som komponerats för lagring av högaktivt avfall från upparbetning av kärnbränsle. För de senare finns betydligt fler, och mer omfattande, mätningar publicerade än för mer konventionella glas.

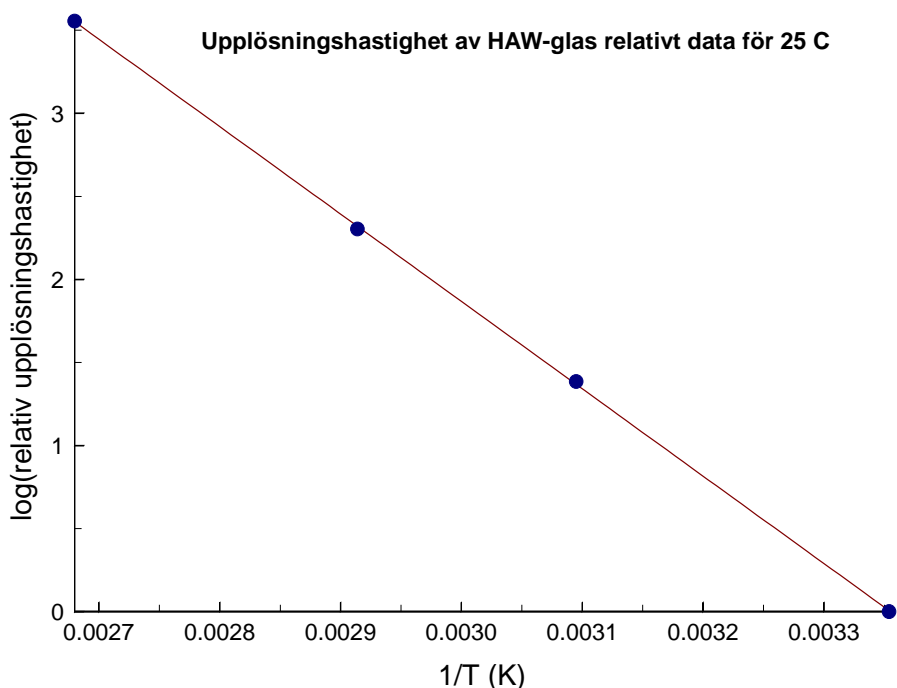
Det första steget i upplösning av glas i vatten anses vara en diffusion av ingående metalljoner till kisel skelettets yta mot vattnet följt av en hydrolysreaktion. Detta illustreras schematiskt i följande figur:



Figur 1. Illustration av principen för glasupplösning i rent vatten

Som synes börjar upplösningen genom att en syrebrygga mellan två kiselatomer bryts. Upplösningen fortsätter sedan på liknande sätt tills en  $\text{Si(OH)}_4$ -molekyl och motsvarande mängd metalljoner frigjorts från glasytan. Detta förlopp upprepas sedan på nytt. Figuren antyder att upplösningen påskyndas av en hög halt av hydroxyljoner, det vill säga av ett högt pH-värde.

Enligt litteraturdata för det borsilikatglas som används för solidifiering av avfall från upparbetning, är glasets upplösningshastighet ganska kraftigt temperaturberoende, se följande figur:



Figur 2. Upplösningshastigheten hos HAW-glas som funktion av inversa temperaturen

Anpassning till de data som ges i KBS-III, och visas i figur 2, leder till följande ekvation som ger upplösningshastigheten vid en viss temperatur och pH 8 i förhållande till upplösningshastigheten vid 25°C och pH 8:

$$\ln(\text{relativ upplösningshastighet}) = (17.6 \pm 0.11) - (5260 \pm 37)/T \text{ (med } T \text{ i K)}$$

Om vi antar att upplösningshastigheten vid 25°C och pH 8 är  $2 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>dag, att hastigheten ändras med  $[\text{OH}^-]^{0.217}$  så att den blir 20 gånger högre vid pH 14 och att glaset innehåller 48 vikt% SiO<sub>2</sub>, får vi följande beräknade tabell för en serie aktuella temperaturer och pH-värden<sup>b</sup>:

Tabell 1. Beräknad upplösningshastighet av borosilikatglas (kg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s)

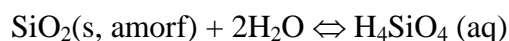
Temp. (°C)	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11
20	$4.8 \times 10^{-11}$	$7.9 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-10}$
30	$8.6 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-10}$	$3.9 \times 10^{-10}$	$6.4 \times 10^{-10}$
40	$1.5 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-10}$	$4.1 \times 10^{-10}$	$6.7 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-9}$
50	$2.5 \times 10^{-10}$	$4.2 \times 10^{-10}$	$6.9 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-9}$	$1.9 \times 10^{-9}$
60	$4.1 \times 10^{-10}$	$6.8 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-9}$
70	$6.5 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-9}$	$4.8 \times 10^{-9}$
80	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-9}$	$2.7 \times 10^{-9}$	$4.5 \times 10^{-9}$	$7.4 \times 10^{-9}$
90	$1.5 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-9}$	$4.1 \times 10^{-9}$	$6.8 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-8}$
100	$2.2 \times 10^{-9}$	$3.7 \times 10^{-9}$	$6.1 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-8}$
110	$3.2 \times 10^{-9}$	$5.3 \times 10^{-9}$	$8.8 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-8}$
120	$4.6 \times 10^{-9}$	$7.5 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-8}$	$3.4 \times 10^{-8}$

<sup>b</sup> Angivna pH-värden är de som lösningen skulle haft vid avkylning till 25°C.

Som jämförelse kan nämnas att en tidig japansk studie<sup>1</sup> av upplösningshastigheten hos NaO-CaO-SiO<sub>2</sub>-glas i rent vatten vid 100°C visar på en upplösningshastighet som motsvarar 4.8×10<sup>-8</sup> kg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s. Detta värde är en dryg tiopotens högre än data för simulerat HAW-glas enligt tabellen ovan. Eftersom det glas som används vid tillverkning av glasfiber nog är mera likt ett borsilikatglas än det testade japanska glaset, kan man förvänta sig att dess upplösningshastighet ligger någonstans mellan dessa värden vid 100°C. För att inte överdriva effekten av glasull har de lägre värdena för HAW-glas använts vid utvärderingen av glasulls upplösning under en LOCA.

#### 4.7 Löslighet av amorf kiselsyra

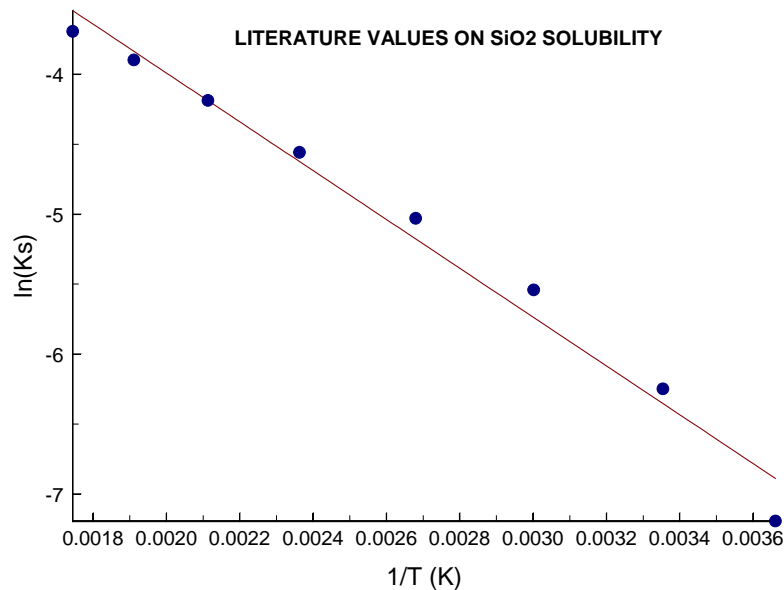
Lösligheten av amorf kiselsyra i vatten ges enligt en databas till PHREEQE för följande reaktion:



Tabell 2. Data för lösligheten av amorf kiselsyra enligt PHREEQE:s databas

Temp (°C)	log(K <sub>s</sub> , M)	Mättad lösning (mg SiO <sub>2</sub> /liter)
0	-3.7523	45
25	-3.1893	116
60	-2.7429	236
100	-2.4198	393
150	-2.1310	630
200	-1.9047	912
250	-1.7169	1219
300	-1.5646	1495

Dessa värden kan jämföras med de lösligheter av kiselsyra (SiO<sub>2</sub>) som ges i KBS; ca 100 ppm vid 25°C och ca 400 ppm vid 100°C (1 ppm = 1 mg/liter). Följande figur visar hur lösligheten varierar med den inversa temperaturen:



Figur 3. Lösligheten hos amorf SiO<sub>2</sub> som funktion av inversa temperaturen

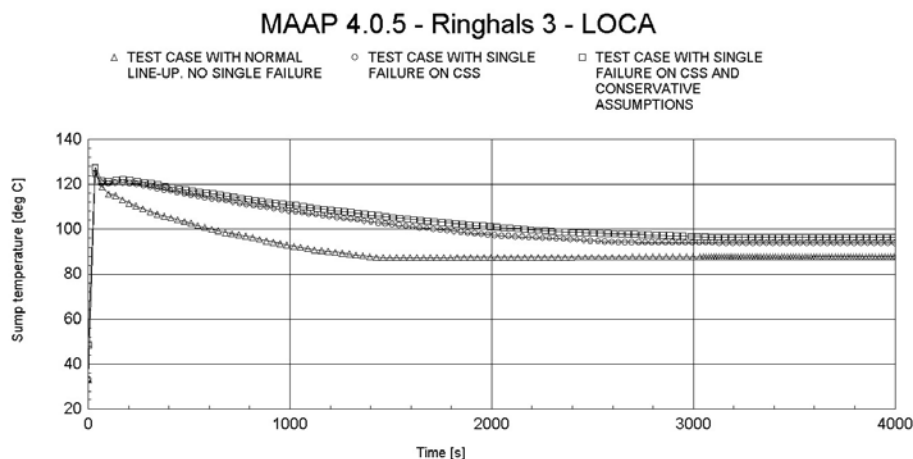
## 5 Beräknade vattenvolymer, temperaturer och pH-värden under en LOCA

Vid ett stort rörbrott i primärkretsen kommer först ånga och vatten från primärsystemet att strömma ut i inneslutningen. Vad som sedan sker kan förenklat beskrivas på följande sätt. När trycket sjunkit tillräckligt börjar de trycksatta tankarna med borerat vatten att tömmas in i primärsystemet (och därifrån ut i inneslutningen). Något senare börjar vatten från RWST-tanken att injiceras i primärsystemet och samtidigt strilas i inneslutningen för att ta ned temperatur och tryck i denna.

I inneslutningens sump finns kassar med ca 4900 kg av fast tri-natriumfosfat (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O). Detta salt löser sig snabbt i det mycket heta nedrinnande vattnet (100–120°C) och ger initialt ett högt pH-värde (nästan 12 omräknat till rumstemperatur). Den ytterligare tillförseln av borsyrahaltigt vatten sänker sedan pH med tiden samtidigt som temperaturen sjunker. När denna gått ned till mellan 96 och 88°C sker omkoppling av vattentillförseln från RWST-tanken till recirkulation via inneslutningens silar.

De temperaturförlopp som beräknats med MAAP för en LOCA i Ringhals 3 med tre olika förutsättningar ges i följande figur<sup>d</sup>:

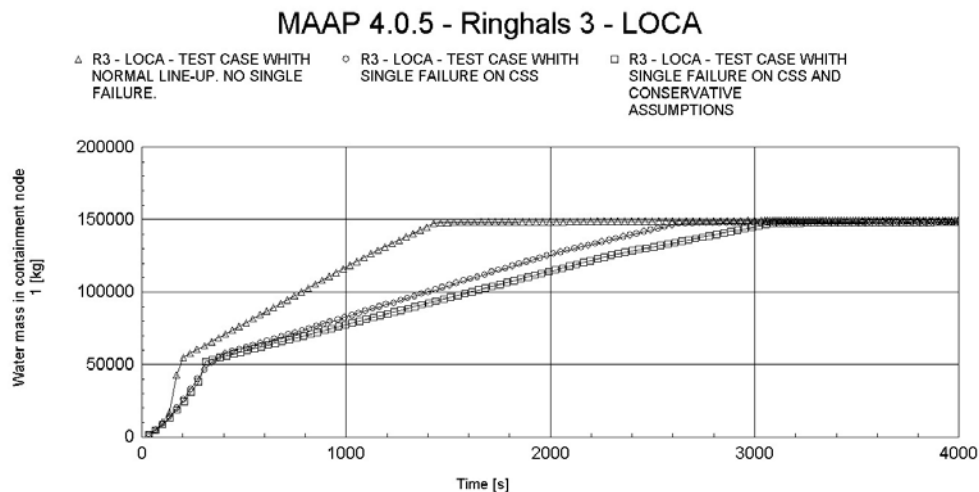
<sup>d</sup> Data från Håkan Wennerström, Swedpower.



Figur 4. Beräknad sumptemperatur som funktion av tiden vid LOCA i Ringhals 3

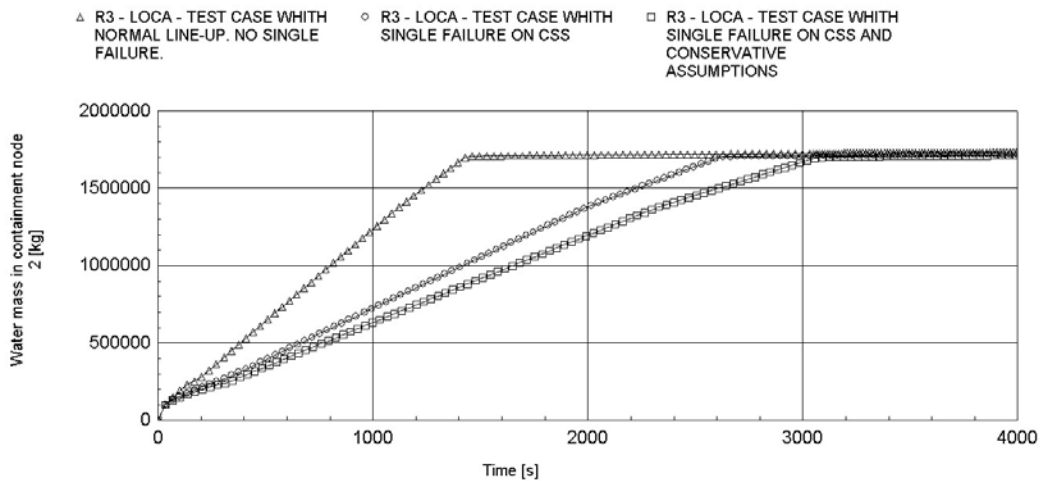
Som framgår av denna figur nås en högsta vattentemperatur på ca 125°C snabbt och temperaturen i sumpen ligger sedan i två fall över ca 100°C under ca 2000 sekunder. För att uppskatta långtidsförloppet har ett förenklat antagande gjorts om temperaturens utveckling vid längre tider. Därvid har antagits att temperaturen sjunker linjärt med tiden från 96.6°C vid 4000 sekunder till 25°C vid  $10^7$  sekunder även om detta saknar grund i tillgängliga MAAP-beräkningar.

Som nämnts stiger vattenvolymen i sumpen (nod 1) och inneslutningen (nod 2) med tiden. Detta förlopp visas i nedanstående figurer som härrör från samma MAAP-beräkningar som temperaturförloppet:



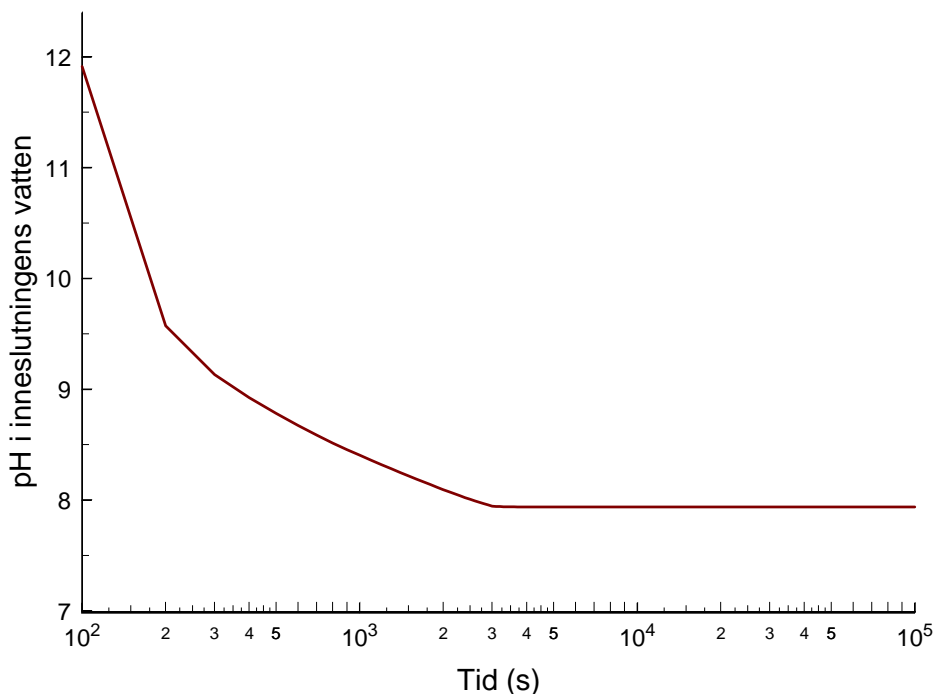
Figur 5. Beräknad vattenmassa i nod 1 som funktion av tiden vid LOCA i Ringhals 3

### MAPP 4.0.5 - Ringhals 3 - LOCA



Figur 6. Beräknad vattenmassa i nod 2 som funktion av tiden vid LOCA i Ringhals 3

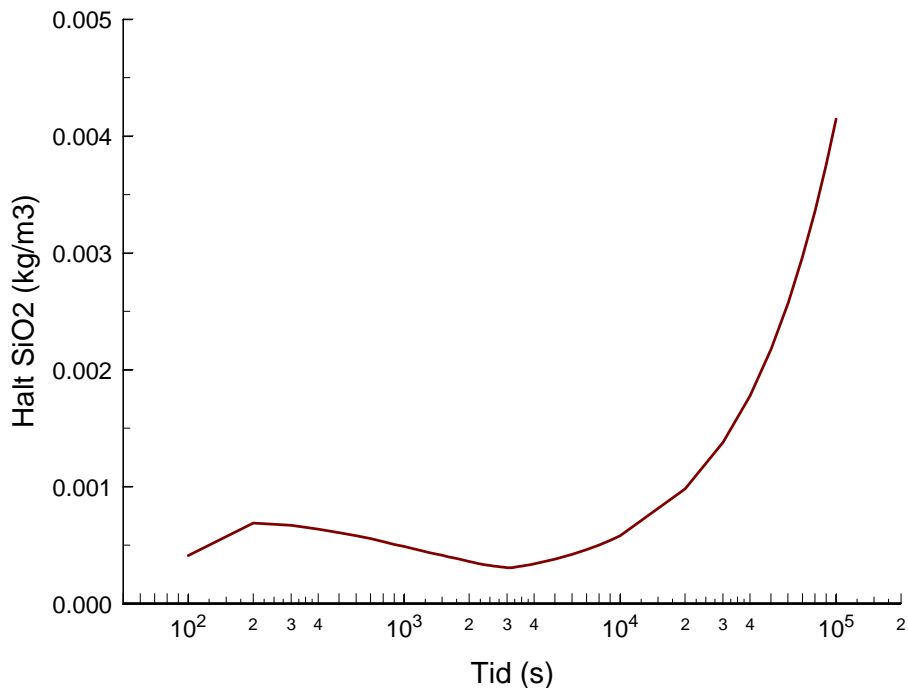
Den låga vattenvolymen upp till ca 200–300 sekunder med relativt låg halt borsyra (antaget 10 ppm bor i primärsystemet och 2000 ppm i RWST) kommer att medföra att löst trinatriumfosfat ger ett högt initialt pH-värde i vattnet, om man antar att korgarna med trinatriumfosfatet sitter så att de påverkar vatten i både nod 1 och nod 2. I kombination med den höga temperaturen har pH stor betydelse för upplösningshastigheten hos lösriven glasull. Om man räknar med det tredje fallet som anges i figuren och slår samman vattenvolymerna i nod 1 och nod 2, blir ett uppskattat pH som funktion av tiden enligt nedanstående figur:



Figur 7. Beräknat pH i inneslutningens vatten som funktion av tiden vid LOCA i Ringhals 3

## 6 Upplösning av glasull under en LOCA

Om den lösrivna isoleringen antas motsvara en kubikmeter så är den våta glasytan i kontakt med inneslutningens vatten ca 24000 m<sup>2</sup>. Vid de approximativa temperaturer och pH som kan uppskattas går kiselsyra sakt i lösning. Samtidigt löses en del av de metalljoner som finns i glaset. Därvid löser sig alkalimetallerna snabbare än de alkaliska jordartsmetallerna. Troligen går upplösningen av aluminium, järn och titan mycket långsamt. Om pH-värdet under någon del av förloppet legat betydligt högre än uppskattat i avsnitt 5 stiger den lösta mängden kiselsyra relativt kraftigt. Detta beror på att upplösningshastigheten är pH-beroende och att hastigheten stiger med pH. En ökning från pH 8 till pH 14 ger till exempel en ökning av upplösningshastigheten med en faktor 20 enligt data i KBS III. Den lägsta upplösningshastigheten föreligger normalt runt pH 7. Den uppskattade halten av upplöst kiselsyra ges i nedanstående figur som funktion av tiden fram till 10<sup>5</sup> sekunder. Vid underliggande beräkning har förenklingen gjorts att glasytan är konstant och att tillräckligt mycket glas finns tillgängligt.



Figur 8. Beräknad halt av kiselsyra i inneslutningens vatten som funktion av tiden

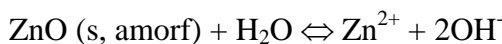
I figuren syns hur övergång till recirkulering leder till en kontinuerligt stigande halt av kiselsyra i vattnet. Samtidigt som halten av kiselsyra stiger, stiger också halterna i vattnet av de övriga ämnen som ingår i glaset, t.ex. natrium, magnesium och kalcium.

## 7 Uppträdande av zink från galvaniserade ytor under LOCA-betingelser

Enligt beräkningarna på Ringhals 3 kommer borsyrelösning med pH på ca 4.95 från RWST-tankens att strilas i en inneslutning vars komponenter är uppvärmda av utströmmad ånga.



Härvid kan zinkoxid på galvaniserade ytor till viss del gå i lösning. Exakt mängd beror på upplösningshastigheten vid aktuella temperaturer. Om ytorna och lösningen båda har samma temperatur som vattnet i botten av inneslutningen är jämviktskonstanten,  $K_s = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$ , för reaktionen:



ca  $10^{-15.52}$  vid  $120^\circ\text{C}$ . När sedan denna svagt sura, utspädda zinklösning blandas med vattnet i botten på inneslutningen kommer pH-värdet att stiga kraftigt (dvs.  $[\text{OH}^-]$  ökar kraftigt). Detta medför viss risk för att gelatinös zinkhydroxid,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , bildas. Denna förening har en löslighetsprodukt som är högre än för zinkoxiden,  $\text{ZnO}$ . Trots att löslighetsprodukten för  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  är ca en tiopotens högre än för  $\text{ZnO}$  kompenseras detta mer än väl av den minst 2 tiopotenser högre halten av  $\text{OH}^-$  i inneslutningens vatten vid samma temperatur.

När recirkulering av vatten påbörjas kommer pH-värdet i den strilade lösningen att vara så högt genom inblandningen av tri-natriumfosfat att ytterligare upplösning av zinkoxid i denna lösning blir mycket långsam. Samtidigt sjunker dock vattnets temperatur och därmed även lösligheten för gelatinös zinkhydroxid. Minskningen i löslighetsprodukt mellan  $120^\circ\text{C}$  och  $20^\circ\text{C}$  är ca 1.5 tiopotens. Man kan följaktligen inte utesluta att en gelatinös utfällning av zinkhydroxid uppträder relativt snart vid recirkulering och avkylning.

För att verifiera resultatet av dessa beräkningar utfördes följande enkla, kvalitativa experiment:

10 ml ca 5 %-ig borsyrelösning i vatten blandades med en liten mängd gammalt zinkpulver. Blandningen värmdes sedan i ett sjudande vattenbad (ca  $100^\circ\text{C}$ ) under ca 2 timmar. Den heta, klara lösningen dekanterades sedan av i ett litet kärl så att kvarvarande zinkpulver inte följde med. Ett litet antal små kristaller av dinatriumfosfat tillsattes för att justera pH från ca 5 (kall borsyrelösning) till ca 7. Relativt raskt bildades en flockig fällning som ökade något i mängd under lösningens avsvälning till rumstemperatur. Lätt omskakning av kärlet virvlade omedelbart upp denna fällning, som sedan endast långsamt sjönk till botten igen. Under denna period togs ett antal fotografier för att dokumentera resultatet. Ett typiskt sådant fotografi, taget en kort stund efter det att fällningen fördelats i hela vattenvolymen genom försiktig svängning av kärlet, visas nedan:



*Figur 9. Fotografi som visar den amorfa fällning som erhöles när borsyrelösning, som fått reagera med zink vid 100°C, pH-justerats med fosfat och sedan avkylts till rumstemperatur*

## **8 Växt av mikroorganismer**

Den höga initiala temperaturen i inneslutningen och den svagt sura borsyrelösning som strilas kommer troligen att verka desinficerande på de ytor som antar hög temperatur och som träffas av lösningen. Man kan dock inte utesluta att motståndskraftiga sporer överlever och att organismer skyddade mot hög temperatur i sprickor och dylikt också överlever. När recirkulering av inneslutningens vatten sedan börjar, har detta ett pH som är relativt gynnsamt för tillväxt av de organismer som tål aktuell temperatur. Utlakning av organiska ämnen från målade ytor, tillgången på fosfat och ett nära neutralt pH ger ett medium som kan gynna mikrobiologisk tillväxt, trots den relativt höga borhalten. Tyvärr är det nästan omöjligt att med någon säkerhet förutsäga i vilken omfattning detta kommer att ske. Erfarenheten säger dock att mikroorganismer har en förvånande stor förmåga att leva även i mycket extrema miljöer, t.ex. i heta källor och svarta rykare på oceanbottenarna. Man kan dock förvänta sig att bildning av större mängder biologiskt material kräver relativt lång tid (veckor till månader).

## 9 Slutsatser

De gjorda överslagsberäkningarna visar att man inte kan utesluta att:

I ett relativt kort tidsperspektiv (timmar)

- bildas en gelatinös fällning av zinkhydroxid eller något zinkfosfat och
- sker kanske utfällning av kiselsyra från upplöst glasull.

I tidsintervallet dagar–veckor

- fortsätter upplösningen av glas och mer gelatinös kiselsyra kan bildas,
- bildas eventuellt fällningar genom reaktioner mellan fosforsyra och kolsyra från inneslutningens ursprungliga atmosfär och utlösta metalljoner från glasullen, t.ex. kalcium och barium, samt utlöst zink från korrosion av galvaniserade ytor och
- kan selekterade mikroorganismer börja växa i vatten och på ytor.

I tidsintervallet veckor–månader

- kommer fortfarande upplösning av glas att fortsätta med bibehållen risk för kiselsyrafällningar och
- finns en icke försumbar risk för fortsatt tillväxt av mikroorganismer i vattnet och på ytor i inneslutningen

Samtliga de nämnda fenomenen kan leda till ett ökat strömningsmotstånd i silar som tidigt belagts med en matta av glasfiber.

Förutom nämnda fenomen kan man inte helt utesluta att andra reaktionsprodukter bildas från fosforsyra och ämnen från glasupplösning och från korrosion av galvaniserade ytor. Även sådana möjliga reaktionsprodukter kan påverka silfunktionen, t.ex. svårlösliga fosfater och/eller karbonater av kalcium, barium och zink.

Först av allt bör den glasull som skall användas vid de planerade försöken med provning av silfunktionen vid realistiska temperaturer åldras i luft under en längre tid genom uppvärmning till minst den temperatur som råder i primärsystemet. Vid försöken är det lämpligt att använda en vattenlösning med ca 2000 ppm bor i form av borsyra som först mättats med zinkjoner vid ca 100°C genom upplösning av ZnO från åldrat galvaniserat material och vars pH därefter höjts med trinatriumfosfat till ca 7. Denna lösning bör sedan hållas i god kontakt med finfördelad glasull vid ca 100°C under något eller några dygn innan den utnyttjas för siltesterna. Under dessa tester bör sedan temperaturen sänkas under recirkulering för att se om gelatinösa massor, som kan påverka tryckfallet genom silarna, bildas.

# Bilagor

## I Mineralull - framställning och egenskaper

En kort genomgång av vad mineralull är, hur den framställs, dess sammansättning och dess egenskaper ges i denna bilaga som ett komplement till den tidigare givna informationen om glasull, men i mer översiktlig form. En betydande del av denna information är hämtad från kapitel 12, "Glass Industries", i 2:a upplagan av R. N. Shreve, The Chemical Process Industries, McGraw-Hill, 1956.

### *Hur framställs mineralull?*

Enligt Shreve framställs mineralull vanligen genom smältning av kiselhaltig dolomit eller liknande mineral under tillsats av koks och inblåsning av luft vid ca 1650°C. Helst bör det använda mineralet ha sådan sammansättning att man inte behöver tillsätta ytterligare kemikalier vid smältningen, t.ex. flussmedel. Smältan rinner kontinuerligt ur ugnen och finfördelas antingen genom en kraftig ångstråle eller genom att den träffar en snabbt roterande skiva. Det senare sättet används vanligen vid framställning av finare mineralull för isoleringsändamål. Fibrerna samlas på ett transportband där de bygger upp en matta. Vid framställning av isolermatta behandlas den ursprungliga filten sedan vidare i en ugn där man åstadkommer en partiell mjukning och sammanbindning av fibrerna för att nå en viss formstabilitet. Sedan tillsätts dessutom oftast något organiskt bindemedel. Isolerfibrer av mineralull brukar enligt Shreve ha en genomsnittlig diameter på ca 0.003 mm, det vill säga något grövre än vanlig glasull.

### *Vilken kemisk sammansättning har mineralull?*

Den smälta som skapas i ugnen brukar ha ett värde på ca ett för kvoten mellan ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) och ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ). Gränserna för den kemiska sammansättningen hos den färdiga fibern i mineralull som framställts ur kiselhaltig dolomit är enligt Shreve normalt följande<sup>e</sup>:

*Tabell I. Sammansättning hos mineralull enligt Shreve.*

Beståndsdel	Minimum (%)	Maximum (%)
Kisel ( $\text{SiO}_2$ )	24	32
Järnoxid ( $\text{FeO}$ )	2	3
Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	8	12
Kalciumoxid ( $\text{CaO}$ )	16	21
Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ )	10	13
Förångbart material	26	29

### *Vilka kemiska egenskaper kan förväntas hos mineralull?*

Liksom konventionellt glas är mineralglas metastabilt. Mineralull tillverkad ur kiselhaltig dolomit bör, liksom vulkaniska glas, långsamt omvandlas under inverkan av luft och vatten till lera genom inkongruent upplösning<sup>2</sup>.

<sup>e</sup> Shreve refererar till: Dake, Rock as an insulator, Mineralogist, **10** (1942) 177.

## Referenser

---

<sup>1</sup> S. Tsuchihashi and E. Sekido, On the Dissolution of NaO-CaO-SiO<sub>2</sub> Glass in Acid and in Water, Bull. Chem. Soc. Japan, **32** (1959) 868-872.

<sup>2</sup> W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd Ed, John Wiley & Sons, 1981.

[www.ski.se](http://www.ski.se)

**STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION**  
Swedish Nuclear Power Inspectorate

**POST/POSTAL ADDRESS** SE-106 58 Stockholm

**BESÖK/OFFICE** Klarabergsviadukten 90

**TELEFON/TELEPHONE** +46 (0)8 698 84 00

**TELEFAX** +46 (0)8 661 90 86

**E-POST/E-MAIL** [ski@ski.se](mailto:ski@ski.se)

**WEBBPLATS/WEB SITE** [www.ski.se](http://www.ski.se)