

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2020

Anne Nurminen

# YDINVOIMALAITOKSEN SYÖTTÖVEDEN RAUTA- NIKKELISUHTEEN OPTIMOINTI

Anne Nurminen

## YDINVOIMALAITOKSEN SYÖTTÖVEDEN RAUTA-NIKKELISUHTEEN OPTIMOINTI

Olkiluoto 2 -ydinvoimalaitosyksiköllä havaittiin, että vuonna 2017 tehtyjen muutostöiden seurauksena syöttöveden rautapitoisuus pieneni ja raudan ja nikkelin pitoisuuksien suhde muuttui epäedulliseen suuntaan. Rauta-nikkelisuhteella on todettu olevan vaikutusta radioaktiiviseen kontaminoitumiseen sekä henkilökunnan säteilyaltistukseen.

Työn tavoitteena oli selvittää analyysitulosten perusteella, miten tehdyt muutostyöt ovat vaikuttaneet laitosesyksikön kemian parametreihin, mm. rautapitoisuuksiin eri järjestelmissä ja radionuklidien pitoisuuteen reaktorivedessä, sekä tunnistaa keinot, joilla rautapitoisuutta voidaan kasvattaa. Yksi tunnistetuista toimenpiteistä, lauhteenpuhdistusjärjestelmässä käytettävän jauhemaisen sekahartsin sekoitussuhteen muutos, toteutettiin osana opinnäytetyötä.

Työn kirjallisessa osassa käsitellään mm. radioaktiivisen kontaminaation syntyä ja rauta-nikkelisuhteen vaikutusta kontaminaation syntyyn.

Sekoitussuhteen muutoksen seurauksena rautapitoisuus puhdistetussa lauhteessa ja syöttövedessä kasvoi, ja syöttöveden rauta-nikkelisuhde kohosi tavoitearvoon tai lähelle sitä. Antimonin ( $^{124}\text{Sb}$ ) pitoisuus laski tarkastelluista nuklideista jyrkimmin ja myös kobolttinuklidien  $^{58}\text{Co}$  ja  $^{60}\text{Co}$  pitoisuuksissa havaittiin laskua. Rauta-nikkelisuhteen muutoksen vaikutusta pintojen radioaktiivisuuteen ei nähdä ennen seuraavia pinnoilta tehtäviä gamma-aktiivisuusmäärytyksiä.

Tulosten perusteella suositellaan hartsityypin käytön jatkamista, punotun suodatinsauvatyyppin käyttöönottoa kaikissa suodattimissa ja päällysteen muokkaamismahdollisuuksien selvittämistä edelleen. Myös mahdollisuutta lauhteenpuhdistuksen osittaiseen ohittamiseen suositellaan selvitettävän jatkossa. Tuloksista nähdään, että rautapitoisuus laskee esilämmitysketjussa. Asiaa on syytä tarkastella lisää, mikäli puhdistetun lauhteen rautapitoisuutta halutaan edelleen kasvattaa ja siten varmistaa, että syöttöveden rauta-nikkelisuhde pysyy tavoitealueella.

### ASIASANAT:

ydinvoimalat, radioaktiivisuus, vedenpuhdistus, optimointi

Anne Nurminen

## OPTIMISATION OF IRON-NICKEL RATIO IN NUCLEAR POWER PLANT FEEDWATER

Modifications that were implemented at Olkiluoto 2 nuclear power plant unit had effects on the plant's chemistry. It was observed that the feedwater iron concentration had decreased and the ratio of iron and nickel in the feedwater was not at an optimal level. The iron nickel ratio is known to have an effect on the radioactive contamination of the plant unit and the radiation exposure of the personnel.

The objective of this thesis was to determine what kind of effect the modifications had had on the chemistry parameters, including iron concentration in different parts of the process and radionuclides in reactor water. The evaluation was based on laboratory data. Another objective was to identify the techniques that could be used to increase the iron concentration. One of the identified techniques, altering the ratio of cation and anion resin in the premixed resin powder in the condensate polishing unit, was put into practice as part of this thesis.

The build-up of radioactive contamination and the effect of the iron-nickel ratio on the build-up are discussed in the thesis.

As a result the iron concentration in purified condensate and feedwater was increased and the ratio of iron and nickel rose to the optimal level or close to it. The antimony ( $^{124}\text{Sb}$ ) content in the reactor water decreased significantly. Correspondingly, some decrease in the content of cobalt nuclides  $^{58}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Co}$  was detected. The effect on radioactive contamination cannot be evaluated before the next gamma activity measurement campaign.

On the basis of this thesis it is recommended to continue using the resin with the new mixing ratio. Furthermore, it is recommended to use wound filter elements in all filters in the condensate polishing unit, to investigate the possibilities to modify the precoat layer and also further investigate the possibility of partially bypassing the condensate polishing unit. It was observed that the iron concentration decreases during the preheating stages. This should be further investigated if an increase in the iron concentration in the purified condensate is implemented in order to ensure that the iron-nickel ratio remains at the optimal level.

### KEYWORDS:

nuclear power plants, radioactivity, water purification, optimisation

# SISÄLTÖ

<b>LYHENTEET</b>	<b>7</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2 KIEHUTUSVESILAITOKSEN TOIMINTAPERIAATE</b>	<b>2</b>
<b>3 VESIKEMIAN JA VEDEN LAADUN MERKITYKSESTÄ KIEHUTUSVESILAITOKSESSA</b>	<b>3</b>
3.1 Yleistä	3
3.2 Epäpuhtaudet BWR-prosessissa	4
<b>4 LAUHDEVEDEN PUHDISTUS</b>	<b>5</b>
4.1 Lauhteenpuhdistusjärjestelmä	5
4.2 Suodatinelementit	6
4.3 Päälyste	6
<b>5 TYÖN TAUSTA</b>	<b>8</b>
5.1 Radioaktiivisen kontaminaation synty BWR-laitoksessa	8
5.2 Raudan ja rauta-nikkelisuhteen merkityksestä radioaktiivisen kontaminaation leviämisessä	9
5.3 OL2-laitosyksikön syöttö- ja reaktoriveden analyysitulosten tarkastelu	11
5.3.1 Lauhteen ja syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet	12
5.3.2 Reaktoriveden aktivoituneiden korroosiotuotteiden pitoisuuksien ja radioaktiivisen kontaminoitumisen kehitys	16
<b>6 RAUTA-NIKKELISUHTEEN OPTIMOINTI</b>	<b>19</b>
6.1 Yleistä	19
6.2 Ioninvaihtohartsin kationi- ja anionivaihtajien suhde	19
6.3 Suodatinelementtien tyyppi ja huokoskoko	20
6.4 Ioninvaihtohartsin flokkautumisominaisuudet	21
6.5 Päälysteen määrä	21
6.6 Raudan injektointi syöttöveden joukkoon	22
6.7 Lauhteenpuhdistuksen osittainen ohitus	23
6.8 Korkeapaineisen sivulauhteen eteenpäinpumppaus	24

<b>7 KOKEELLINEN OSA</b>	<b>27</b>
7.1 Yleistä	27
7.2 Analyysiohjelma	27
7.3 Tulokset	28
7.3.1 Yleistä	28
7.3.2 Lauhteen ja syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet	29
7.3.3 Reaktoriveden aktivoituneiden korroosiotuotteiden pitoisuudet ja radioaktiivisen kontaminoitumisen kehitys	32
<b>8 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET</b>	<b>36</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>38</b>

## KUVAT

Kuva 1. Höyry-vesi-kierto ja puhdistusjärjestelmät (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 41).	2
Kuva 2. Kontaminaation kasvun mekanismi (Neeb 1997, 265). Suomennettu. ....	8
Kuva 3. Näytepisteiden sijainnit (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 41. Mukailleen). ....	12
Kuva 4. Raudansyöttölaitteiston sijainti lauhdejärjestelmässä. Mukailleen kuvasta 1....	22

## KUVIOT

Kuvio 1. Päälauhteen rautapitoisuus.	13
Kuvio 2. Raakalauhteen rautapitoisuus.	13
Kuvio 3. Lauhteenpuhdistuksen rautakuormitus R289-R218 (Nurminen 2018, 9).	14
Kuvio 4. Syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet.	15
Kuvio 5. Syöttöveden rauta-nikkelisuhde (Fe/Ni).	15
Kuvio 6. Reaktoriveden <sup>60</sup> Co-, <sup>58</sup> Co-, <sup>51</sup> Cr- <sup>54</sup> Mn- ja <sup>124</sup> Sb-pitoisuudet.	16
Kuvio 7. Reaktoriveden kobolttipitoisuus.	17
Kuvio 8. Gammalähdevoimakkuus sammutetun reaktori jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla vuosina 1981-2017 (Kekki ym. 2017, 8).	18
Kuvio 9. Puhdistetun lauhteen rauta- ja nikkelpitoisuudet.	29
Kuvio 10. Syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet.	30
Kuvio 11. Syöttöveden rauta-nikkelisuhde (Fe/Ni).	31
Kuvio 12. Reaktoriveden <sup>58</sup> Co-, <sup>60</sup> Co-, <sup>51</sup> Cr- <sup>54</sup> Mn- ja <sup>124</sup> Sb-pitoisuudet vuoden 2010 alusta tarkastelujakson loppuun. Hartsityypin vaihdon aloitus on merkattu katkoviivalla.	32
Kuvio 13. Reaktoriveden <sup>58</sup> Co-, <sup>60</sup> Co-, <sup>51</sup> Cr- <sup>54</sup> Mn- ja <sup>124</sup> Sb-pitoisuudet vuoden 2018 alusta alkaen. A) ensimmäinen hartsin vaihto B) hartsi vaihdettu kaikkiin suodattimiin C) polttoainevuoto ja reaktoriveden tehostettu puhdistus D) alasajo vuosihuoltoseisokkiin E) ylösajo.	33

Kuvio 14. Kobolttin pitoisuus reaktorivedessä. A) ensimmäinen hartsin vaihto B) ylösajo vuosihuoltoseisokista.	34
Kuvio 15. Gammalähdevoimakkuus sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla vuosina 1981-2019 (Kekki ym. 2019, 8).	35

## TAULUKOT

Taulukko 1. Radioaktiivista kontaminaatiota aiheuttavat nuklidit (Cowan ym. 2011, 2-44).	9
Taulukko 2. Syöttöveden laskennallinen rautapitoisuus ja Fe/Ni-suhde lauhteen ohituksessa.	24

## LYHENTEET

BWR	Boiling Water Reactor, kiehutusvesilaitos
Crud	Kiinteä korroosiotuote reaktorivedessä tai pinnoille saostuneena (alkup. Chalk River Unidentified Deposits)
EPRI	Electric Power Research Institute
Fe/Ni	Raudan ja nikkelin suhde
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrofotometer
KP-sivulauhde	Korkeapainesivulauhde
LIMS	Laboratory Information Management System, laboratorion tietojärjestelmä
MADAC	Mobile Analyser for Detection of Activity in Crud
NWC	Normal Water Chemistry, normaalivesikemia
OL2	Olkiluoto 2 -ydinvoimalaitosyksikkö
TVO	Teollisuuden Voima Oyj

# 1 JOHDANTO

Ydinvoimalaitoksen vuosittaisiin huoltotöihin osallistuvien henkilöiden säteilyannosten suuruuteen vaikuttaa putkilinjojen ja komponenttien radioaktiivinen säteily, jota aiheuttaa reaktoriytimestä veden mukana levinneet ydinreaktorin reaktorisydämessä aktivoituneet korroosiotuotteet. Reaktoriin syötettävän veden raudan ja nikkelin pitoisuuksien suhteen on kansainvälisesti todettu vaikuttavan aktivoituneiden korroosiotuotteiden leviämiseen eli ns. radioaktiiviseen kontaminoitumiseen. Yksi kemian tiimin tehtävistä on kemian parametrien optimointi aktiivisen kontaminaation leviämisen minimoimiseksi, jotta henkilökunnan säteilyannokset ovat mahdollisimman pienet. Tästä syystä on tunnettava keinot, joilla rauta-nikkelisuhteeseen syöttövedessä voidaan vaikuttaa.

Vuonna 2017 tehtyjen muutostöiden seurauksena Olkiluoto 2 -ydinvoimalaitosyksikön (OL2) päälauhteen rautapitoisuus on noin puolet aikaisemmasta, minkä seurauksena reaktoriin syötettävän veden (syöttöveden) rautapitoisuus on erittäin pieni. Nykyinen käsitys on, että syöttövedessä tulisi olla rautaa noin kaksinkertainen määrä nikkeliin nähden, jotta radioaktiivisen koboltin pitoisuus reaktorivedessä ei lähde kasvuun. Rautapitoisuuden laskettua raudan ja nikkelin suhde ei ole tavoitellun mukainen, vaan nikkelpitoisuus on jopa raudan pitoisuutta suurempi.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on selvittää, miten prosessiin tehdyt muutostyöt ovat vaikuttaneet laitosyksikön kemiaan (mm. syöttöveden rautapitoisuus, syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuuden suhde, reaktoriveden radionuklidipitoisuudet), tunnistaa ja koota yhteen keinoja, joilla raudan pitoisuuteen syöttövedessä voidaan vaikuttaa, sekä arvioida niiden hyödyt ja haitat.

Tavoitteena on opinnäytetyön laatimisen aikana toteuttaa tunnistetuista toimenpiteistä sellainen, jonka toteutus on aikataulullisesti mahdollinen. Alustavat tulokset on myös pystyttävä raportoimaan tässä opinnäytetyössä.

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Teollisuuden Voima Oyj (TVO), joka tuottaa sähköä kahdella ydinvoimalaitosyksiköllä Olkiluodossa Eurajoella. TVO:n kolmas voimalaitosyksikkö, Olkiluoto 3 on rakenteilla. (Teollisuuden Voima 2013, 5.)



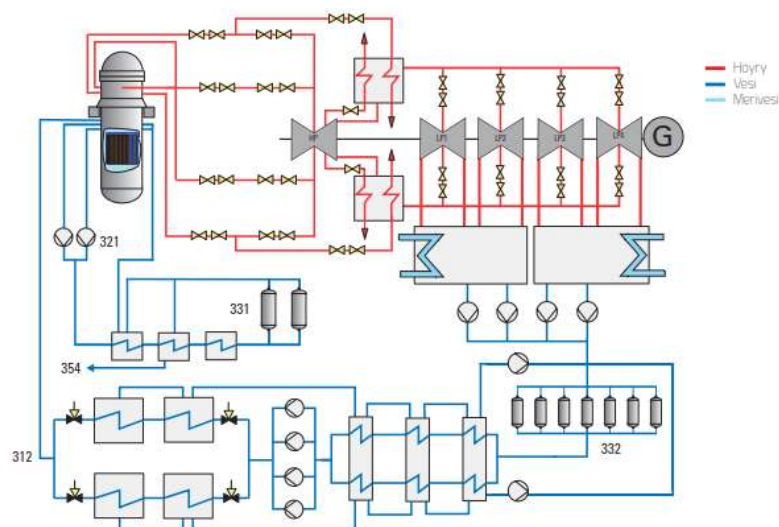
## 2 KIEHUTUSVESILAITOKSEN TOIMINTAPERIAATE

Ydinvoimala on lämpövoimalaitos, jonka polttoaineena käytetään uraania ( $^{238}\text{U}$ ). Lämpöenergiaa vapautuu fissio- eli halkeamisreaktiossa, jossa neutroni osuu uraaniyttimeen, joka halkeaa kahdeksi pienemmäksi atomiytimeksi. Fissiossa vapautuu lämmön lisäksi neutroneita, jotka voivat halkaista uusia uraaniytimiä synnyttäen fissioketjureaktion. (Eurasto ym. 2004, 26)

Uraania sisältävät polttoainesauvat ovat reaktorisydämessä. Sen läpi kierrätetään vettä, joka kuumenee ja höyrystyy. Höyry johdetaan turbiineille, jossa se jäähtyessään ja laajetessaan pyörittää turbiinia ja samalle akselille kytkettyä sähkögeneraattoria. Generaattori tuottaa sähköä sähköverkkoon. (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 9.)

Turbiineilta höyry johdetaan lauhduttimeen, jossa höyry jäähdytetään ja se lauhtuu vedeksi. Jäähdyttämiseen käytetään merivesijäähdytyspiiriä. Lauhde puhdistetaan, minkä jälkeen se kierrätetään esilämmityksen kautta syöttövesipumpuille, jotka pumppaavat veden uudelleen höyrystettäväksi reaktoriin. Esilämmitykseen käytetään väliottohöyryä, josta lauhtuessaan tulee sivulauhdetta. (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 30 - 31.)

Kuvassa 1 on esitetty OL1- ja OL2-laitosyksiköiden höyry-vesi-kierto. Väri osoittaa veden olomuodon prosessin eri vaiheissa: punainen on höyryä, sininen vettä.



Kuva 1. Höyry-vesi-kierto ja puhdistusjärjestelmät (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 41).

## 3 VESIKEMIAN JA VEDEN LAADUN MERKITYKSESTÄ KIEHUTUSVESILAITOKSESSA

### 3.1 Yleistä

Veden rooli on kiehutusvesilaitoksessa oleellinen: se hidastaa neutronit, mikä mahdollistaa fissioketjureaktion, se jäähdyttää reaktorisydämen ja on lämmönsiirron väline. Vesi toimii myös säteilysuojana (Eurasto ym. 2004, 43 - 55).

TVO valmistaa prosessissa käytettävän veden pintavedestä omassa vesilaitoksessaan. Raakavesi puhdistetaan ensin talousvedeksi flotaatiotyyppisessä vesilaitoksessa. Talousvedestä poistetaan sen sisältämät suolat täysin ioninvaihdon ja käänteisosmoosin avulla, eli vesi demineralisoidaan. (Simula 2016.)

Prosessissa kiertävän veden kemian optimoinnilla pyritään maksimoimaan laitousyksiköiden käyttöikä, estämään komponenttien ikääntyminen (korroosioilmiöt), rajoittamaan radioaktiivisen kontaminaation leviämistä ja varmistamaan polttoaineen suorituskyky ja eheys. Veden laadun ja prosessin kemian seuranta tehdään systemaattisesti sekä jatkuvatoimisten prosessimittausten avulla että laboratoriomittauksin näytteenotto- ja analyysiohjelman mukaan. (Tompuri ym. 2019.)

Kiehutusvesiperiaatteella toimivien ydinvoimalaitosten vesikemioissa on eroja. Materiaalien ja valitun vesikemian on oltava yhteensopivat - materiaalivalinnat määrittävät käytettävän vesikemian. Olkiluodon BWR-laitoksilla käytössä on pohjoismaisissa kiehutusvesilaitoksissa yleinen ns. normaalivesikemia (NWC, Normal Water Chemistry). Normaali-vesikemiaan kuuluu olennaisesti, että pääprosessin vesi on erittäin puhdasta. Veden sähkönjohtavuus pidetään mahdollisimman pienenä eli lähellä teoreettista minimiä. Vettä puhdistetaan kahdessa järjestelmässä, jotka ovat lauhteenpuhdistusjärjestelmä ja reaktoriveden puhdistusjärjestelmä (Tompuri 2017).

### 3.2 Epäpuhtaudet BWR-prosessissa

Epäpuhtauksien poistaminen kiehutusvesilaitoksen syöttövedestä ennen sen pumppaamista reaktoriin on erityisen tärkeää kahdesta syystä: epäpuhtauksien aiheuttaman korroosioriskin vuoksi sekä epäpuhtauksien aktivoitumisesta reaktorin neutronivuossa. (Cowan ym. 2011, 4-1). Haihtumattomat epäpuhtaudet konsentroituvat reaktoriin kiehumisen seurauksena.

Anionisten epäpuhtauksiin kuuluvien kloridin ja sulfaatin on todettu aiheuttavan jännityskorroosiota (Cowan ym 2011, 2-39 - 2-41). Kloridia esiintyy erityisesti lauhduttimen tuubivutojen yhteydessä, jolloin sen lähde on merivesi. Sulfaattia voi vapautua myös kationinvaihtohartseista (Cowan ym. 2011, 2-28). Myös mm. kunnossa- ja puhtaanapitoissa käytettävät kemikaalit ovat lähteitä epäpuhtauksille.

Korroosiotuotteet ovat teräksen komponentteja, jotka ovat vapautuneet metallista veteen eri korroosiomekanismien vaikutuksesta. Niiden aktivoitumista ja radioaktiivisen kontaminaation syntyä käsitellään kappaleessa 5.1.

Korroosiotuotteet voivat olla peräisin reaktorin ulkopuolelta, lauhde- ja syöttövesijärjestelmistä, tai ne ovat voineet syntyä pinnoilla, jotka ovat kosketuksissa reaktoriveden kanssa. Suurin osa korroosiotuotteista päätyy reaktoriin syöttöveden mukana (Cowan ym. 2012, 3-3). Kun kaikki lauhde puhdistetaan, merkittävä reaktorin ulkopuolinen lähde on ainoastaan matala- ja korkeapaineiset syöttöveden esilämmittimet. Kun osa korkeapaineisesta sivulauhteesta jätetään puhdistamatta, syöttöveden mukana reaktoriin päätyy myös korkeapaineturbiinilta ja esilämmittimestä peräisin olevat korroosiotuotteet, mutta myös höyryn mukana reaktorista kulkeutuvat jo aktivoituneet korroosiotuotteet. (Neeb 1997, 339 - 340).

Korroosiotuotteet voivat esiintyä vedessä kolloideina, partikkeleina tai ioneina. Suurin osa korroosiotuotteista on rautaa. BWR:n hapettavissa olosuhteissa se esiintyy yleensä oksideina ja niiden hydratoituneina muotoina (Rudling ym. 2013, 7-15 - 7-16) eli kiinteinä epäpuhtauksina. Mitattavia määriä liuennutta rautaa ei yleensä esiinny (Cowan ym. 2011, 2-32). Muut korroosiotuotteet esiintyvät pääosin liukoisessa muodossa (Neeb 1997, 351) eli ioneina.

## 4 LAUHDEVEDEN PUHDISTUS

### 4.1 Lauhteenpuhdistusjärjestelmä

Lauhteenpuhdistusjärjestelmän tarkoitus on poistaa lauhteesta turbiineilta ja lauhduttimesta peräisin olevat epäpuhtaudet ennen sen lämmittämistä ja syöttämistä uudelleen reaktoriin (Tausa ym. 2016). TVO:n BWR-laitoksilla lauhde puhdistetaan precoat-tyypisillä suodattimilla.

Precoat-suodatinyksikkö on säiliö, joka on jaettu sisäänmeno- ja ulostulokammioihin välilevyn avulla. Välilevyn on kiinnitetty suuri määrä sauvan muotoisia suodatinelementtejä, jotka päällystetään jauhemaisella veteen lietetyllä ioninvaihtohartsilla. Päällyste pysyy suodatinelementtien päällä veden virtauksen avulla. Precoat-tyyppisissä suodattimissa yhdistyy ioninvaihto sekä sähköstaattinen ja mekaaninen suodatus (D'Angelo 2013, 1-4).

Lauhteenpuhdistusjärjestelmän pääpiiriin kuuluu seitsemän rinnan kytkettyä suodatinyksikköä, joista jokainen voidaan erottaa tarvittaessa muista mm. uudelleenpäällystykseen ajaksi. Apupiirit ovat suodattimille yhteisiä, ja niiden avulla suodattimet mm. vastavirtahuuhdellaan ja päällystetään uudelleen. (Tausa ym. 2016, 7-8). Vastavirtahuuhtelussa suodatinelementtien päältä poistetaan käytetty hartsi ja suodattimeen jääneet kiinteät epäpuhtaudet.

Uudelleenpäällystys on suoritettava, kun ioninvaihtokyky ehtyy tai paine-ero suodattimen yli saavuttaa 1,6 baaria. OL2:lla rajoittava tekijä normaalisti on ollut paine-ero, mutta 2000-luvulla tehdyn automaatiomuutoksen jälkeen järjestelmä säätää virtauksia suodattimille siten, ettei paine-ero yksittäisessä suodattimessa tavanomaisesti nouse 1,6 baariin, kuten ennen automaatiomuutosta. Sen vuoksi uudelleenpäällystys tehdään tyypillisesti noin sadan vuorokauden ajoajan jälkeen, ellei ioninvaihtokapasiteetti ehdy ennen sitä. (Saarimaa 2016.)

## 4.2 Suodatinelementit

Lauhteenpuhdistusjärjestelmässä käytettävät suodatinelementit ovat pääasiassa polypropeenilangasta teräksisen tukirakenteen ympärille punottuja. Molemmilla laitosyksiköillä yhdessä seitsemästä suodatinyksiköstä käytetään ns. membraanisauvaa, jossa absoluuttisen huokoskoon omaava suodatinmateriaali on laskostettuna. Punottujen elementtien huokoskoko ei voida tarkasti määrittää, vaan niille ilmoitettu huokoskoko on nimellinen. (Saarimaa 2016.)

Punottu suodatinelementti toimii alustana päällysteelle, jossa ioninvaihto ja suodatus tapahtuvat, ja elementin tehtävä on pitää päällyste sauvan ulkopuolella (D'Angelo 2013, 2-8). Pääsuodattimen suodatinelementtien rikkoontumisen varalle pääsuodattimen jälkeen on asennettu ns. massaloukkusuodatin, joka suodattaa hartsin mekaanisesti mikäli sitä on päässyt läpi pääsuodattimesta (Tausa ym. 2016, 7).

Membraanisauvaa käytetään tyypillisesti ilman päällystettä, jolloin se suodattaa vain huokoskokoaan suuremmat kiinteät epäpuhtaudet ja päästää liuenneet epäpuhtaudet läpi. Tämä suodatintyyppi poistaa lauhteesta partikkelimuotoisen raudan tehokkaasti. Mikäli lauhteessa on normaalia enemmän esimerkiksi merivedestä lähtöisin olevia liukoisia epäpuhtauksia, suodatin päällystetään kuten punotut suodattimet. (Saarimaa 2016.)

## 4.3 Päällyste

Päällyste koostuu jauhemaisesta ioninvaihtohartsista ja kuidusta. Ioninvaihto (liuenneet epäpuhtaudet) sekä mekaaninen ja sähköstaattinen suodatus (partikkelit, kolloidit) tapahtuvat päällysteessä (D'Angelo 2013, 1-2).

Kuitu, yleensä selluloosa, ei osallistu ioninvaihtoon, mutta parantaa päällysteen kykyä suodattaa partikkelimuotoisia ja kolloidisia epäpuhtauksia. Kuitu voi olla joko sekoitettu hartsin joukkoon (D'Angelo 2013, 10) tai päällyste voi koostua erillisistä hartsijä ja kuitukerroksista (Saarimaa 2016). Kuitu auttaa vähentämään päällysteen halkeilua, joka johtuu hartsin kutistumisesta ioninvaihtokapasiteetin ehtyessä (Cowan 2014).

Ioninvaihtoprosessissa puhdistettavassa liuoksessa epäpuhtautena oleva ioni vaihdetaan ioninvaihtohartsissa olevaan vähemmän haitalliseen vastaavan varauksen omaavaan ioniin. Ioninvaihtohartsi on liukenematon polymeeri, usein polystyreeni, jonka rakenteeseen on sidottu tarkoitukseen sopiva funktionaalinen ryhmä. (DuPont 2020.)

Lauhteenpuhdistusjärjestelmässä käytetään yleisimmin vetymuodossa olevaa vahvaa kationihartsia, jonka funktionaalinen ryhmä on sulfonihappo. Hartsi luovuttaa rakenteestaan vetyionin ( $H^+$ ) ja ottaa sen tilalle toisen kationin, esim. natriumionin ( $Na^+$ ). Anioninvaihtoon käytetään hydroksidimuodossa olevaa vahvaa anionihartsia. Sen funktionaalinen ryhmä, kvaternäärinen ammonium, luovuttaa hydroksidi-ionin ( $OH^-$ ) ja ottaa sen tilalle epäpuhtautena olevan anionin. Jauhemainen ioninvaihtohartsi on valmis sekoitus kationi- ja anionihartseja halutussa sekoitussuhteessa. (Saarimaa 2017.)

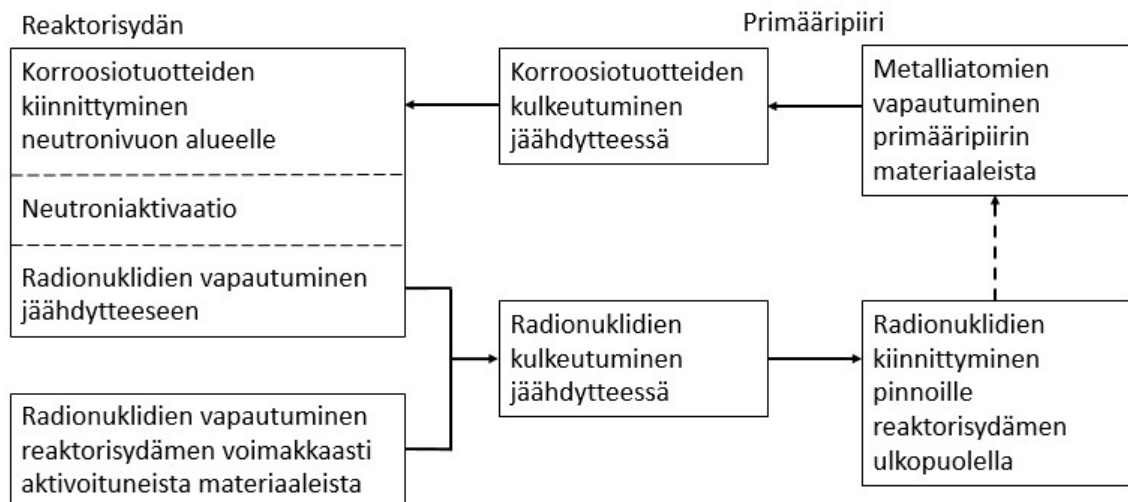
TVO:lla on käytetty myös kationihartsia, jonka rakenteessa ei ole sulfaattia, joka saattaa esim. korkean käyttölämpötilan vuoksi vapautua hartsista prosessiin epäpuhtaudeksi (Saarimaa 2016).

Päällystettä, eli ioninvaihtohartsia ja kuitua yhteensä, suositellaan annosteltavan noin 0,7-1,5 kg kuiva-aineena neliometriä kohden (D'Angelo 2013, 1). Mikäli päällysteen määrä on tätä suurempi, kerroksesta tulee liian paksu ja päällystetyt suodatinsauvat koskettavat toisiaan. Mikäli päällystettä on tätä vähemmän, sen suodatusominaisuudet huononevat (Saarimaa 2016). Suodatinsauvaelementtien päällystys eli niin sanottu massaus on tehtävä oikealla nopeudella, jotta päällyste levittyy tasaisesti sauvaelementtien pinnalle (D'Angelo 2013, 1).

## 5 TYÖN TAUSTA

### 5.1 Radioaktiivisen kontaminaation synty BWR-laitoksessa

Radioaktiivista kontaminoitumista tapahtuu kun reaktorin neutronivuossa aktivoituneet korroosiotuotteet kiinnittyvät reaktorisydämen ulkopuolisten metallipintojen oksidikerrokseen. Oksidia on kaikilla metallipinnoilla, jotka ovat kosketuksissa prosessissa kiertävän veden kanssa. (Neeb 1997, 241.) Radioaktiivisen kontaminoitumisen seurauksena yleinen annosnopeus kasvaa ja voi syntyä paikallisia voimakkaasti säteileviä kohteita (hot spot), mikä lisää kunnossapitotöitä tekevän henkilöstön säteilyannosta. Kuvassa 4 esitetään kontaminaation kasvun mekanismi.



Kuva 2. Kontaminaation kasvun mekanismi (Neeb 1997, 265). Suomennettu.

Kontaminoituminen voidaan karkeasti jakaa kolmeen vaiheeseen: radionuklidien synty-miseen, siirtymiseen ja pinnoille jäämiseen (Neeb 1997, 264), joihin vaikuttamalla kon-taminaation syntymistä voidaan ehkäistä tai hidastaa. Toimenpiteitä suunniteltaessa keskitytään erityisesti nuklideihin, joiden annosvaikutus on suuri.  $^{60}\text{Co}$ , joka aiheuttaa suurimman osan säteilyannoksesta, on voimakas gammasäteilijä ja sen puoliintumisaika on myös pitkä: yli viisi vuotta.

Taulukossa 1 on esitetty puoliintumisajat ja lähtöisotoopit niille radionuklideille, joita tässä työssä tarkastellaan.

Taulukko 1. Radioaktiivista kontaminaatiota aiheuttavat nuklidit (Cowan ym. 2011, 2-44).

Nuklidi	Puoliintumisaika	Lähtöisotooppi
<sup>60</sup> Co	5,27 a	<sup>59</sup> Co
<sup>58</sup> Co	71 d	<sup>58</sup> Ni
<sup>51</sup> Cr	28 d	<sup>50</sup> Cr
<sup>54</sup> Mn	312 d	<sup>54</sup> Fe
<sup>124</sup> Sb	60 d	<sup>123</sup> Sb

## 5.2 Raudan ja rauta-nikkelisuhteen merkityksestä radioaktiivisen kontaminaation leviämisessä

Syöttöveden rautapitoisuus vaikuttaa polttoainecrudin eli polttoaineen suojakuoren pinnalle muodostuvan korroosiotuotteista koostuvan oksidikerroksen syntyyn. Rautapitoisuutta halutaan rajoittaa, koska korkea pitoisuus mm. kasvattaa crudin kerrospaksuutta, mikä voi altistaa polttoaineen suojakuoren korroosiolle ja edesauttaa voimakkaasti säteilevien kohteiden (ns. hot spot) syntyä, kun hiutalemaista crudia irtoaa polttoaineen pinnasta ja kerääntyy esim. kohteisiin, joissa virtaus on vähäinen. On myös havaittu, että syöttöveden suuresta rautapitoisuudesta seuraa suuri <sup>60</sup>Co-nuklidin pitoisuus reaktorivedessä (Cowan ym. 2011, 2-31). Tämän uskotaan johtuvan mm. siitä, että rauta kuljettaa kobolttia prosessissa (Cowan ym. 2011, 2-46). Yleisesti syöttöveden rautapitoisuuden trendi BWR-yksiköillä on laskeva (Garcia ym. 2018, 8).

Kuitenkin myös matalan rautapitoisuuden on todettu nostavan kobolttinuklidien pitoisuuksia NWC-olosuhteissa. Kokemuksia tästä on sekä eurooppalaisilta (Cowan ym. 2011, 2-33) että japanilaisilta laitousyksiköiltä (Cowan ym. 2012, 3-37). Syy ilmiölle on raudan ja nikkelin pitoisuuksien suhteessa, eli rauta-nikkelisuhteessa (Fe/Ni), ja on todettu, että sitä säätelemällä pystytään vaikuttamaan kobolttinuklidien pitoisuuksiin. (Cowan y. 2012, 3-37 - 3-38.)

Polttoainecrudi koostuu erilaisista korroosiotuotteita sisältävistä oksideista. Kun Fe/Ni-suhde on >2, eli rautaa on vähintään kaksinkertainen määrä nikkeliin nähden, crudi koostuu lähinnä hematiitista (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja nikkeliferriitistä (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Hematiitin on todettu stabiiloivan crudia, ja jotta crudissa on riittävästi hematiittia, tulee rautaa olla saatavilla enemmän kuin mitä kuluu ferriittien muodostukseen. Tässä tilanteessa liukoinen koboltti sitoutuu ferriittiin ja hematiittiin. (Cowan ym. 2012, 3-35 - 3-38.)



Kun Fe/Ni-suhde on <2, crudin on todettu koostuvan nikkeliferriitistä ja nikkelioksidista (NiO), jota muodostuu, kun rautaa ei riitä ferriittien muodostamiseen, sekä pienestä määrästä kobolttioksidia (CoO). Kaikki koboltti ei siis ole sitoutuneena ferriittiin. Kobolttin liukoisuus on huomattavasti suurempi oksidina kuin ferriittiin sitoutuneena, joten sitä vapautuu polttoainecrudista reaktoriveteen ja <sup>60</sup>Co-pitoisuus reaktorivedessä kasvaa. Ferriittien muodostuksesta ylijäävä nikkeli (stabiili <sup>58</sup>Ni) aktivoituu reaktorissa <sup>58</sup>Co:ksi, jolloin myös sen pitoisuus nousee. (Cowan ym. 2012, 3-35 - 3-38.)

OL1- ja OL2-laitosten toimittaja, Westinghouse (WSE, aiemmin ASEA-ATOM) suosittelee, että syöttöveden rautapitoisuus tehoajon aikana on 0,1 – 3 µg/l (Fjällström 2018, 7). Alla on esitetty WSE:n luokittelu syöttöveden rautapitoisuuksille.

Syöttöveden rautapitoisuuden luokitukset (Fjällström 2018, 8):

– Korkea	> 1 µg/l
– Keskimääräinen	0,5 – 1 µg/l
– Matala	0,1 – 0,5 µg/l
– Erittäin matala	< 0,1 µg/l

Yhdysvaltalaisilla BWR-laitoksilla ei alhaisen syöttöveden rautapitoisuuden ole havaittu aiheuttavan vastaavia ongelmia, ja mm. Electric Power Research Institute (EPRI) on luopunut suosituksestaan raudan vähimmäispitoisuudelle (Garcia ym. 2018, 8). Yhdysvalloissa BWR-laitoksilla on eräiden materiaalierojen vuoksi käytössä vety- ja/tai jalometallickemia, jolloin olosuhteet ovat pelkistävät, eivät hapettavat niin kuin pohjoismaisilla BWR-laitoksilla. Vetyä lisätään reagoimaan veden radiolyysissä syntyneen happiyliäärän kanssa, jolloin olosuhteet muuttuvat hapen puuttuessa pelkistäviksi. Jalometalleja käytetään katalysoimaan hapen ja vedyn reaktiota. (Rudling ym. 2013, 7-13.)

### 5.3 OL2-laitosyksikön syöttö- ja reaktoriveden analyysitulosten tarkastelu

Taustaksi tälle työlle tarkasteltiin OL2-laitosyksikön syöttöveden, reaktoriveden ja lauh-  
teiden analyysituloksia parametrilla riippuen noin tammikuusta 2010 marraskuuhun  
2018. Tuloksista etsittiin vastausta mm. seuraaviin kysymyksiin:

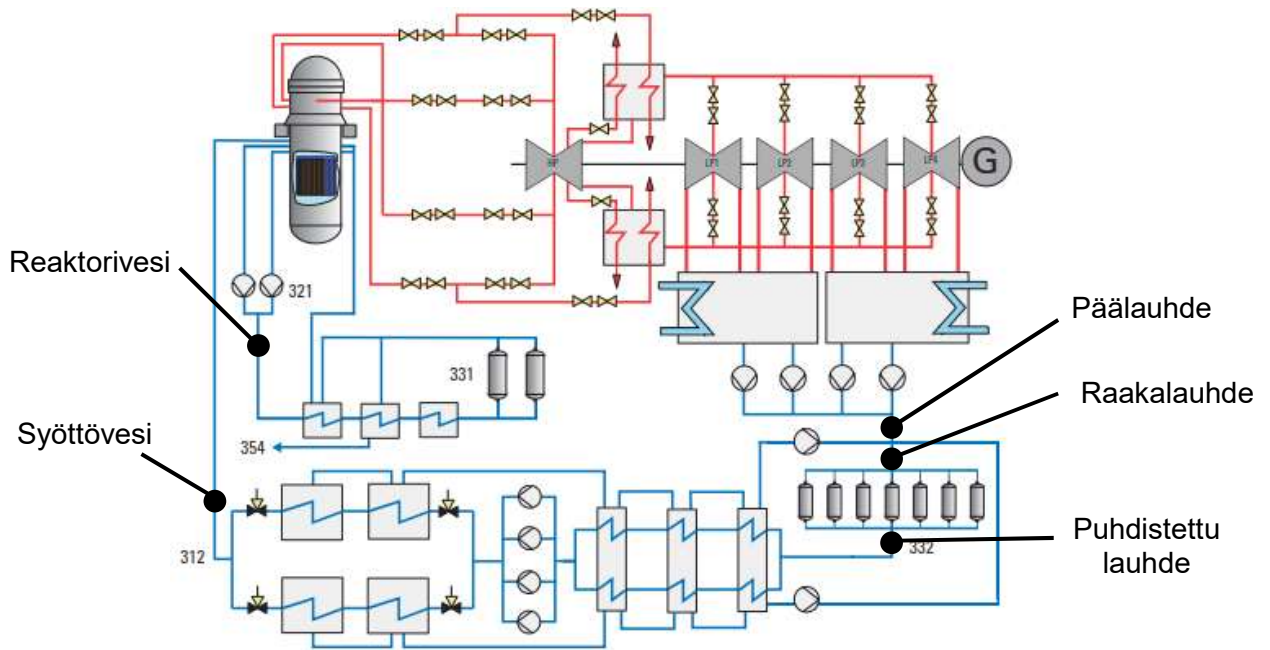
- Miten rautapitoisuudet ovat muuttuneet?
- Miten raudan ja nikkelin suhde on muuttunut?
- Onko havaittavissa, että aktivoituneiden korroosiotuotteiden, erityisesti kobolttin,  
määrä reaktorivedessä on muuttunut?
- Onko laitosyksikön radioaktiivisen kontaminaation tasossa tapahtunut muutok-  
sia?

Metallipitoisuudet on analysoitu ICP-MS-laitteistolla, radioaktiivisten nuklidien pitoisuu-  
det nuklidispesifisellä gammaspektrometrillä. Tulokset on kerätty joulukuun 2018 aikana  
laboratorion tietojärjestelmästä (LIMS). Vuosittaisen huoltoseisakin aiheuttaman syklit-  
tällisen vaihtelun takia kuvaajia on muokattu siten, että esim. suurimpia ylös- tai alasajon  
aikaisia tuloksia on skaalattu kuvion ulkopuolelle. Tämän tarkoituksena on ollut helpottaa  
muutosten havaitsemista.

Tuloksista raportoidaan ainoastaan analyysimenetelmien määrittämisen ylittävät tu-  
lokset. Mikäli tulos on alle määrittämisen, käytetään määrittämisen arvoa.

Radioaktiivisen kontaminaation tasoa tarkasteltiin pinnoilta säännöllisesti tehtävien aktii-  
visuusmittausten tulosten avulla.

Kuvaan 3 on merkitty lauhdeiden, syöttö- ja reaktoriveden näytepisteiden sijainnit pro-  
sessissa.

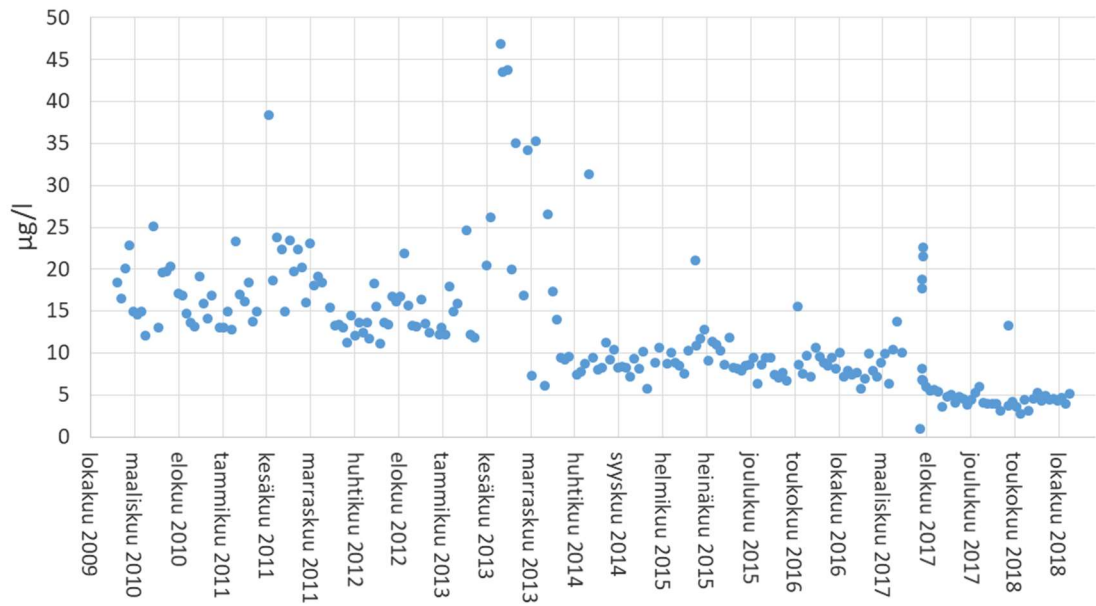


Kuva 3. Näytepisteiden sijainnit (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 41. Mukaillen).

### 5.3.1 Lauhteen ja syöttöveden rauta- ja nikkeliipitoisuudet

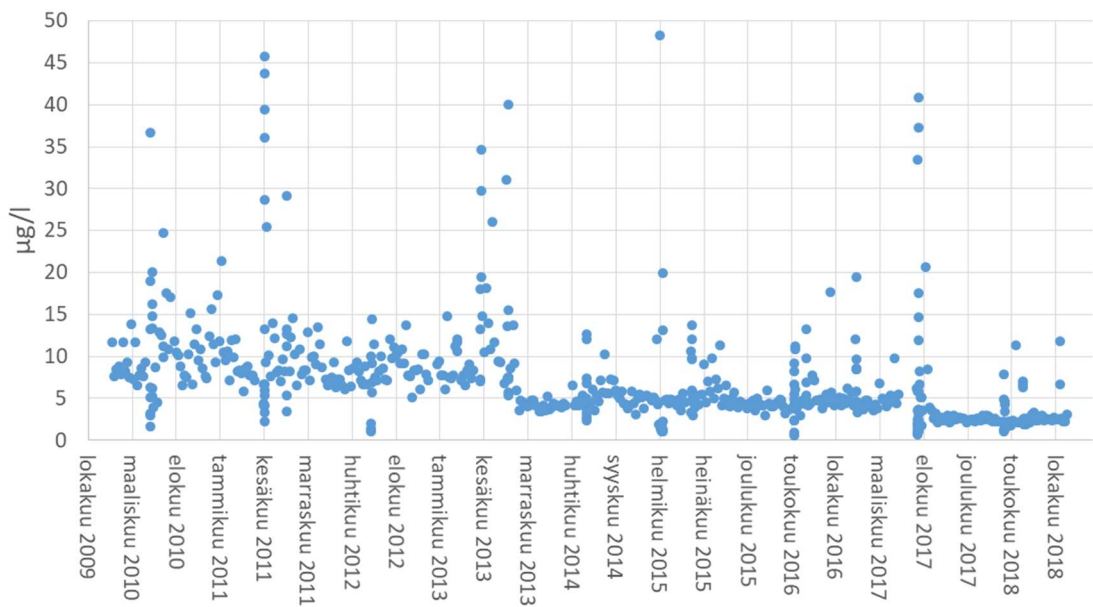
Lauhduttimissa vedeksi lauhtuneen höyryn eli päälauhteen rautapitoisuudessa (kuvio 1) on havaittu kaksi muutosta, joista ensimmäinen johtuu analyysimenetelmän muutoksesta vuonna 2013. Ennen vuotta 2013 näytteet käsiteltiin tioglykolihapolla partikkelimuotoisen raudan hajottamiseksi. Vuonna 2013 käsittelystä luovuttiin.

Toinen muutos rautapitoisuudessa havaittiin vuoden 2017 vuosihuollon (R217) jälkeen, kun lauhduttimien tuubipaketit välitukineen oli vaihdettu uusiin. Tämän muutoksen katsotaan olevan päälauhteen muuttuneen rautapitoisuuden taustalla: raudan vapautuminen lauhduttimesta on vähentynyt.



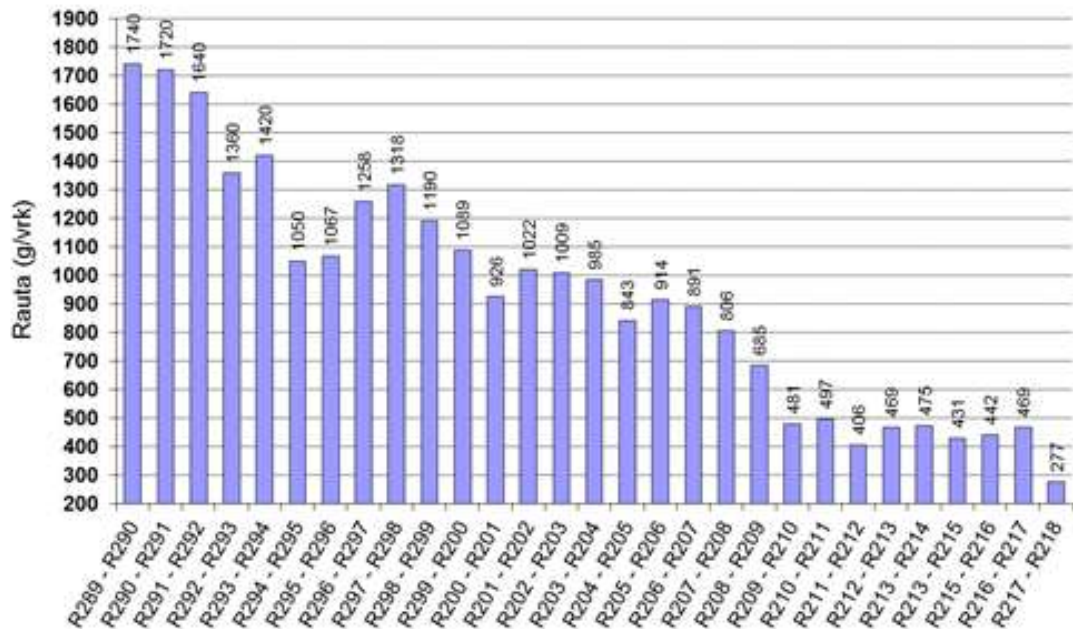
Kuvio 1. Päälauhteen rautapitoisuus.

Ennen lauhteenpuhdistusjärjestelmää päälauhteeseen sekoittuu myös sivulauhteet. Puhdistettavan lauhteen eli ns. raakalauhteen rautapitoisuudessa (kuvio 2) on nähtävissä samat kaksi muutosta kuin päälauhteessa.



Kuvio 2. Raakalauhteen rautapitoisuus.

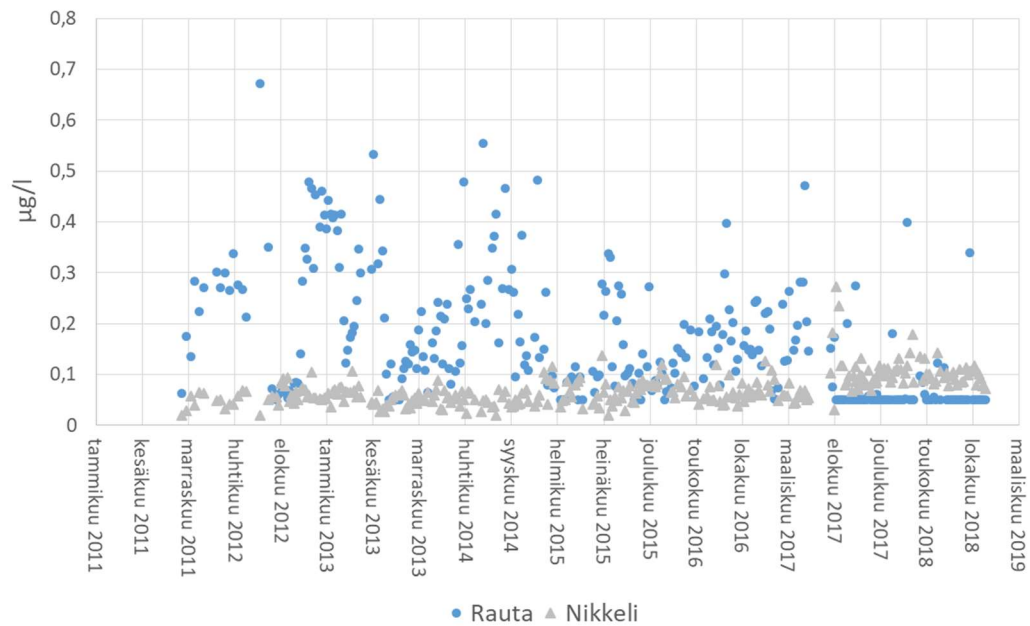
Kuviossa 3 on esitetty lauhteenpuhdistusjärjestelmän rautakuormitus (g/vrk) 1980-luvun lopusta käyttöjakson R217-R218 loppuun. Käyttöjaksolla tarkoitetaan vuosihuoltojen välistä aikaa. Rautakuormituksen trendi on ollut koko tarkasteluajan pääasiassa laskeva. Käyttöjaksojen R216-R217 ja R217-R218 välillä rautakuormitus on vähentynyt 41 %.



Kuvio 3. Lauhteenpuhdistuksen rautakuormitus R289-R218 (Nurminen 2018, 9).

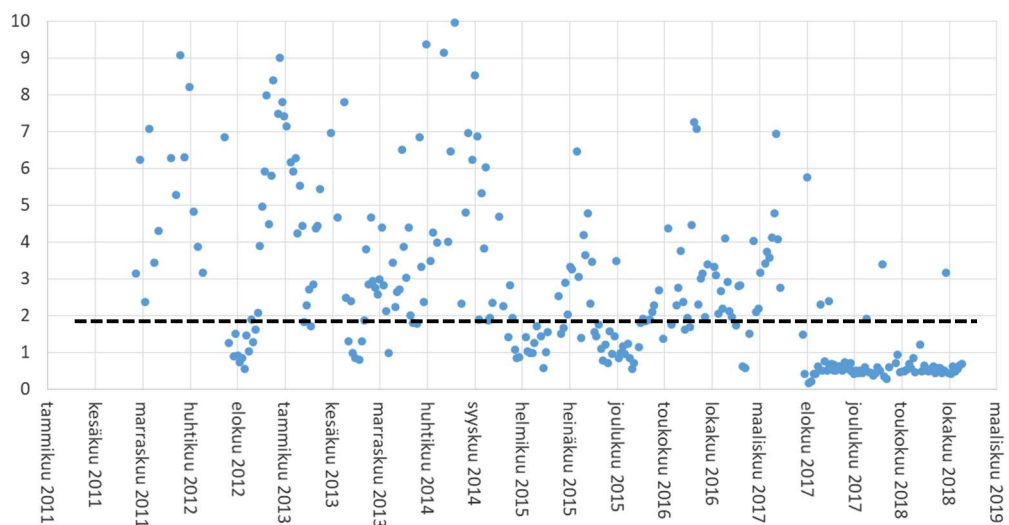
Kuviossa 4 on esitetty raudan ja nikkelin pitoisuudet syöttövedessä vuodesta 2011 alkaen. Nähdään, että nikkelin pitoisuuden trendi on hitaasti kasvava, kun taas raudan pitoisuus on vuodesta 2017 alkaen ollut pääasiassa analyysimenetelmän määrittämissä ( $< 0,05 \mu\text{g/l}$ ) tai sen alle. Rautapitoisuus on siis WSE:n luokituksen mukaan erittäin matala ja suositeltua minimipitoisuutta ( $> 0,1 \mu\text{g/l}$ ) pienempi.

Rautamäärittäysten tuloksissa on tyypillisesti ollut runsaasti hajontaa, joka selittyy pääosin näytteenotolla: kertanäyte edustaa näytteenottohetkeä, ja on mahdollista, että näytteenottoon päätyy satunnaisesti eri määriä partikkelimuotoista rautaa. Toisin sanoen näyte ei välttämättä ole raudan suhteen homogeeninen.



Kuvio 4. Syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet.

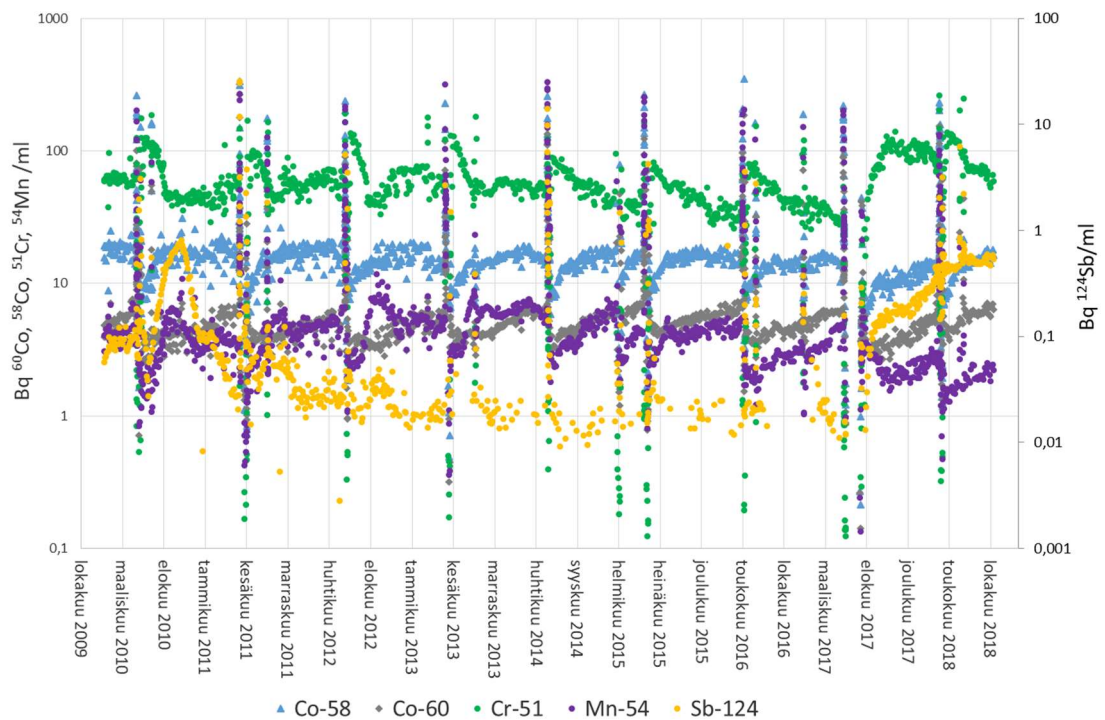
Raudan ja nikkelin suhdeluvun tavoitearvo on suurempi tai yhtä suuri kuin kaksi ( $\geq 2$ ). Tällöin raudan pitoisuus on kaksinkertainen tai suurempi nikkelin pitoisuuteen verrattuna. Suhdeluvussa on ollut runsaasti vaihtelua, mutta vuonna 2017 on tapahtunut selkeä muutos (kuvio 5). Kuviossa 5 katkoviivan yläpuoliset mittaustulokset ovat tavoitearvossa. Viivan alapuolella rautapitoisuus on nikkelin pitoisuuteen nähden liian pieni.



Kuvio 5. Syöttöveden rauta-nikkelisuhde (Fe/Ni).

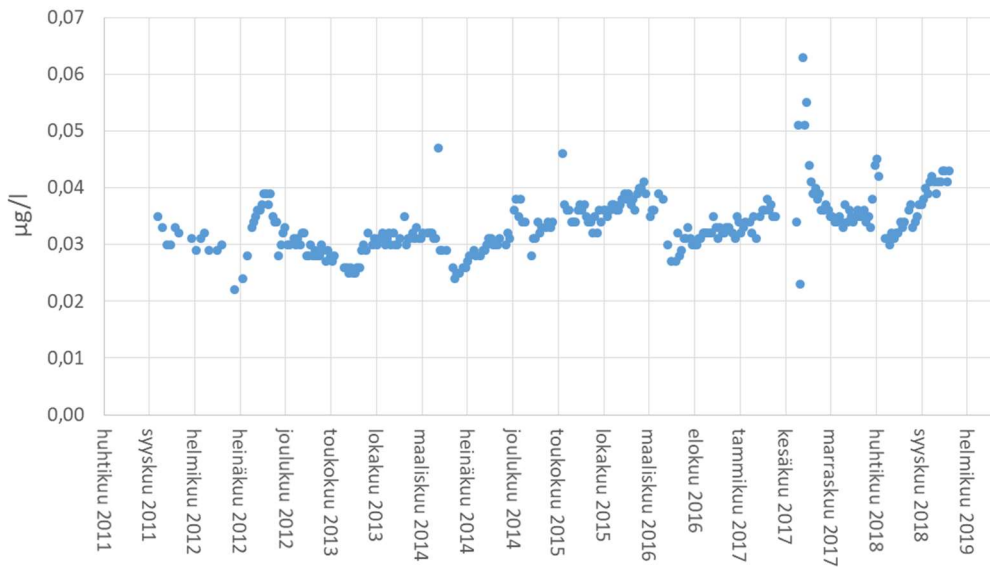
### 5.3.2 Reaktoriveden aktivoituneiden korroosiotuotteiden pitoisuuksien ja radioaktiivisen kontaminoitumisen kehitys

Kuviossa 6 on esitetty radioaktiivista kontaminoitumista aiheuttavien nuklidien pitoisuuksien kehitys reaktorivedessä vuoden 2010 alusta tarkastelujakson loppuun.



Kuvio 6. Reaktoriveden  $^{60}\text{Co}$ -,  $^{58}\text{Co}$ -,  $^{51}\text{Cr}$ -  $^{54}\text{Mn}$ - ja  $^{124}\text{Sb}$ -pitoisuudet.

Tarkasteluhetkellä, joulukuun 2018 alussa, reaktoriveden  $^{60}\text{Co}$ -pitoisuus oli samaa suuruusluokkaa kuin edellisen käyttöjakson lopussa (toukokuussa 2017). Mikäli pitoisuuden kasvu jatkuu samalla nopeudella, se nousee jakson lopussa korkeammaksi kuin se on aikaisemmin ollut. Marraskuun 2018 keskiarvo (6,64 Bq/ml) on huomattavasti suurempi kuin vastaavan ajankohdan arvo vuodelta 2017 (3,75 Bq/ml). Vuoteen 2016 verrattuna ero ei ole yhtä suuri (4,54 Bq/ml).  $^{58}\text{Co}$ -nuklidin pitoisuuden suhteen tilanne on samankaltainen: marraskuun 2018 keskiarvo (16,28 Bq/ml) on suurempi kuin marraskuun 2017 keskiarvo (10,74 Bq/ml). Kobolttipitoisuuden kasvun nopeutuminen näkyy myös ICP-MS-laitteella tehtävien kobolttianalysien tuloksissa (kuvio 7). Tuloksessa nähdään sekä  $^{60}\text{Co}$ :n että  $^{58}\text{Co}$ :n kasvun vaikutus.



Kuvio 7. Reaktoriveden kobolttipitoisuus.

<sup>51</sup>Cr:n pitoisuuden nousu selittyy vuonna 2017 käyttöön otetuista uusista lämmönvaihtimista. Uudet teräspinnat vapauttavat komponenttejaan ennen kuin pinta passivoituu. Passivoitumisessa pintaan syntyy metallia suojaava oksidikalvo, joka hidastaa korroosion etenemistä (Tompuri 2019).

<sup>124</sup>Sb on tietyissä materiaaleissa epäpuhtautena esiintyvän antimonin aktivoitumistuote. Sen pitoisuudessa on havaittavissa vuoden 2017 jälkeen selkeää kasvu. Myös aiempien kokemusten mukaan syöttöveden matala rautapitoisuus kasvattaa antimoninuklidien (<sup>124</sup>Sb ja <sup>122</sup>Sb) pitoisuutta reaktorivedessä (Hatakka 2019).

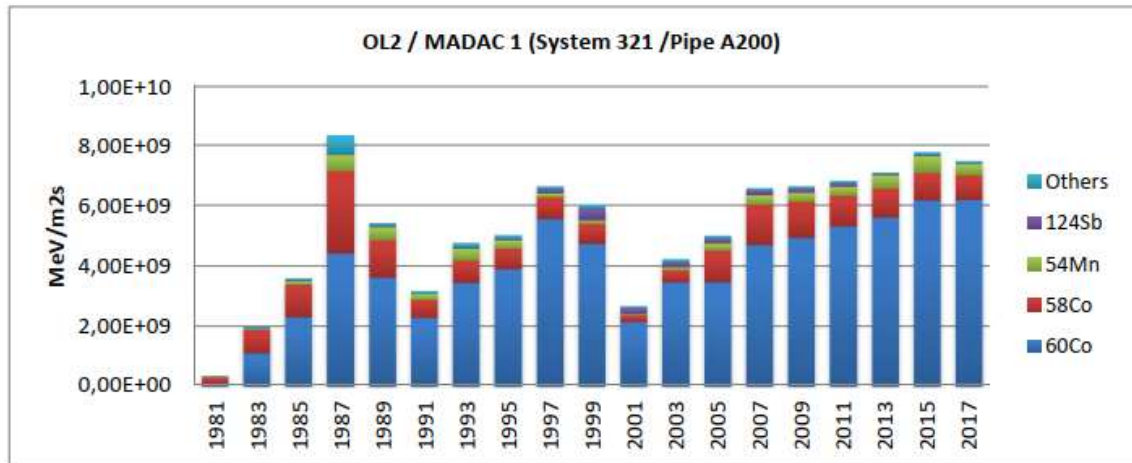
<sup>54</sup>Mn:n pitoisuuden laskua alle yhden Bq/ml pitoisuuteen katsotaan indikoivan raudan vajetta reaktorissa (Fjällström 2018, 26). OL2:lla pitoisuus on tehoajon aikaisissa mittauksissa yli 1 Bq/ml, mutta taso on aiempaa matalampi.

Radioaktiivisen kontaminoitumisen tilaa ja sen muutoksia seurataan ns. MADAC-mittausten (Mobile Analyser for Detection of Activity in Crud) avulla, jossa ennalta valittujen kohteiden pinnoilta mitataan säännöllisesti sekä gamma-aktiivisuus että annosnopeus. OL2-laitosyksiköllä viimeisin mittaus on tehty vuonna 2017 vuosihuoltoseisakin aikana. Vuonna 2018 ei ole tehty mittauksia, joten rautapitoisuuden muutoksen vaikutuksia kontaminoitumiseen ei tunneta. Vuoden 2017 mittauksen raportista (Kekki ym. 2017) nähdään, että ennen rautapitoisuuden vähentymistä pintojen kokonaisaktiivisuudet ovat olleet suurimmassa osassa mitattuja pintoja pienemmät kuin edellisessä mittauksessa ja



tasaantuneet aikaisempien vuosien tasolle. Suurimman osan gamma-aktiivisuudesta ( $\text{Bq/m}^2$ ) aiheuttaa  $^{60}\text{Co}$  (64 %) ja toiseksi suurimman  $^{58}\text{Co}$  (22 %).

Kuviossa 8 on esitetty gammalähdevoimakkuuksien kehitys sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla.



Kuvio 8. Gammalähdevoimakkuus sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla vuosina 1981-2017 (Kekki ym. 2017, 8).

## 6 RAUTA-NIKKELISUHTEEN OPTIMOINTI

### 6.1 Yleistä

Tässä kappaleessa esitellään keinoja, joilla voidaan vaikuttaa syöttöveden rautapitoisuuden ja siten edelleen Fe/Ni-suhteeseen, sekä arvioidaan niiden toteutusmahdollisuuksia, etuja ja haittoja. Osa keinoista liittyy lauhteenpuhdistusjärjestelmän käytön optimointiin, mutta rautapitoisuuteen voidaan vaikuttaa myös muilla tavoilla, kuten syöttämällä eri rautayhdisteitä syöttöveteen tai ohittamalla lauhteenpuhdistus osittain.

### 6.2 Ioninvaihtohartsin kationi- ja anionivaihtajien suhde

Sekahartsien anioni- ja kationivaihtajien suhdetta sekahartsissa voidaan tarpeen mukaan muuttaa. Viime vuosina TVO:lla on ollut käytössä valmistajan sekoittama seos, jossa kationihartsia on ollut kaksi kolmannesta ja anionihartsia yksi kolmannes (2:1). Tyypillisiä sekoitussuhteita ovat myös 1:1 ja 3:1. (Saarimaa 2016.)

Suhteen muuttaminen vaikuttaa sekä ioninvaihtokapasiteettiin että päällysteen huokoisuuteen ja siten kykyyn suodattaa kiinteitä epäpuhtauksia. Valtaosa raudasta on hapetavissa olosuhteissa kiinteää, mutta syöttöveden rautapitoisuuden vähentyessä liuenneen raudan osuus suhteessa liukenemattomaan kasvaa (Hettiarachchi 2016, 69). Kationihartsin määrän vähentäminen saattaisi kasvattaa liuenneen raudan pitoisuutta puhdistetussa lauhteessa. Kationi-anionisuhteen muutoksen oletetaan vaikuttavan raudan läpipääsyyn todennäköisemmin kuitenkin flokkautumiseen liittyvien muutosten, eli kiinteiden epäpuhtauksien läpipääsyn, kuin ioninvaihdon kautta. Flokkautumista käsitellään tarkemmin kohdassa 6.4.

Mahdollisia etuja:

- Järjestelmän anioninvaihtokapasiteetti kasvaa, jolloin valmius puhdistaa anionisia epäpuhtauksia on parempi.
- Kationivaihtohartsilla on taipumus hajota ja vapauttaa rakenteestaan sulfaattia, kun lauhteen lämpötila on korkeimmillaan lämpimän meriveden aikaan kesäkuukausina (Saarimaa 2016). Kationihartsin määrän vähentämisellä saadaan myös tämän ilmiön seurauksia vähenemään.

- Muutos on toteutettavissa nopealla aikataululla.

Mahdollisia haittoja:

- Järjestelmän kationinvaihtokapasiteetti vähenee, jolloin puhdistusteho kationisten epäpuhtauksien suhteen heikkenee. Mikäli raakalauhteessa on nikkeliä tai muita ei-toivottuja kationisia epäpuhtauksia, niiden määrä syöttövedessä saattaa kasvaa. Mikäli nikkelin määrä syöttövedessä kasvaa, Fe/Ni-suhde ei muutu toivottuun suuntaan.

### 6.3 Suodatinelementtien tyyppi ja huokoskoko

TVO:lla käytettävien polypropeenista punottujen sauvojen huokoskoko riippuu sauvanimikkeestä. Valmistajien ilmoittama nimellinen huokoskoko vaihtelee välillä 1 ja 5  $\mu\text{m}$ . Punotuille sauvoille ei voida määrittää absoluuttista huokoskokoa, koska punos saattaa liikkua virtauksen vaikutuksesta ja huokoskoko sen seurauksena muuttua. Valmistajat testaavat huokoisuutta ilman avulla ja ilmoittavat sauvoille nimellisen huokoskoon. (Saarimaa 2016.)

Laskostetun suodatinmateriaalin huokoskoko voidaan määrittää tarkasti. Sauvan ns. absoluuttinen huokoskoko on 1  $\mu\text{m}$ , jolloin se suodattaa erittäin tehokkaasti kiinteitä epäpuhtauksia, joka siis pääasiassa on rautaa. Tilanteessa, jossa raudan läpikäymistä halutaan lisätä, laskostetun sauvan käytölle ei ole perustetta. Laskostetun sauvan tilalle voidaan asentaa seuraavassa vaihdossa punottu sauva.

Sauvan huokoskoko on valittava niin, että se pidättää päällysteen sauvan pinnalla. On erittäin tärkeää, että hartsi ei pääse suodattimen läpi (D'Angelo 2013, 5). Kokemuksen perusteella rautapartikkelien on mahdollista läpäistä punottu suodatinsauva, jonka nimellinen huokoskoko valmistajan ilmoituksen mukaan on noin yksi mikrometri. Partikkelien suodatus tapahtuu päällysteessä, joten suodatinsauvan huokoskoolla on merkitystä ainoastaan, kun kyseessä on laskostettu suodatinsauva, jonka huokoskoko on pieni ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ).

#### 6.4 Ioninvaihtohartsin flokkautumisominaisuudet

Kun jauhettu ioninvaihtohartsi sekoitetaan veteen, hartsiartikkelit muodostavat sähköisten varausten koossa pitämiä hiutaleita. Tätä kutsutaan flokkautumiseksi. Se miten ioninvaihtohartsi flokkautuu, vaikuttaa päällysteen kykyyn suodattaa partikkelimuotoisia ja kolloidisia epäpuhtauksia. Mitä pienempi flokin tilavuus on, sitä tiiviimpi hartsikerros sauvan päälle muodostuu. Kun flokkitilavuus on suuri, hartsikerroksesta tulee huokoinen. Tiivis päällystekerros suodattaa partikkeleita tehokkaammin kuin huokoinen kerros. (D'Angelo 2013, 1-13.)

Flokkautumisominaisuuksiin on mahdollista vaikuttaa ainakin hartsien sekoitussuhdetta muuttamalla (ks. 6.2) tai apuaineita lisäämällä. TVO:lla on aiemmin käytetty tietyn hartsinimikkeen flokinmuodostuksen apuna polyakryylihappoa (PAA). Flokkautumiseen saatetaan voida vaikuttaa myös massaustapahtumaa muuttamalla esimerkiksi sekoitus- ja annostelunopeuksien suhteen (Saarimaa 2016). TVO:lla ei ole käytössä testilaitteistoa, jossa edellämainittujen vaikutusta flokkiin voitaisiin prosessin ulkopuolella testata.

Kun tarkastellaan ioninvaihtohartseille vuonna 2010 tehtyjen vastaanottoanalyysien tuloksia (LIMS) havaitaan, että kationi- ja anioninvaihtajien osuus hartsissa vaikuttaa flokkitilavuuteen. Kun kationi- ja anionihartsien suhde on 1:1, flokkitilavuus on keskimäärin yli 13 % suurempi kuin jos hartsien suhde 2:1. Vastaanottoanalyyseistä on havaittavissa myös, että flokkautumisominaisuuksissa on eroja hartsierien välillä.

#### 6.5 Päällysteen määrä

TVO:lla päällystettä annostellaan 90 kg suodatinta kohden, jolloin sen määrä on suositusten mukainen 1,1 kg/m<sup>2</sup>. Mikäli päällysteen määrää vähennettäisiin 60 kiloon, määrä olisi edelleen suositusten mukainen. TVO:lla kuitua ei sekoiteta ioninvaihtohartsin joukkoon, vaan kuitu ja ioninvaihtohartsi annostellaan kerroksittain siten, että hartsikerros jää kahden kuitukerroksen väliin.

Päällystettä voidaan ohentaa vähentämällä joko hartsin, kuidun tai molempien määrää.

Mahdollisia etuja:

- Partikkeleja suodattavan päällysteen paksuus vähenee, jolloin kyky kiinteää rautaa heikkenee.
- Radioaktiivisen jätteen määrä vähenee.

Mahdollisia haittoja:

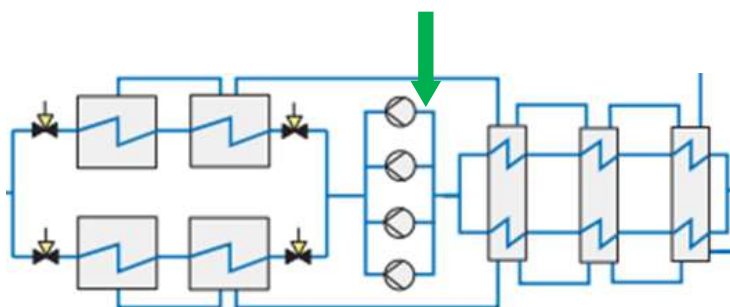
- Mikäli vähennetään ioninvaihtohartsin määrää, mutta samalla ei muuteta hartsien sekoitussuhdetta (ks. 6.2), heikennetään suodattimen anioninvaihtokapasiteettia.
- Ioninvaihto saattaa kärsiä, sillä päällysteen ohetessa kontakti ionien ja hartsin välillä lyhenee.

## 6.6 Raudan injektointi syöttöveden joukkoon

Syöttöveden rautapitoisuutta on eräillä BWR-laitoksilla kasvatettu lisäämällä rautaa suoraan syöttöveden joukkoon mm. rauta(III)oksalaahtiliuoksena tai pieninä  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -partikkeleina (Cowan ym. 2011, 2-33).

OL2:lla raudansyöttöön varauduttiin 90-luvulla asentamalla laitteisto, jolla rautaoksalaahtia voidaan syöttää turbiinin syöttövesijärjestelmään ennen kuin paine nostetaan syöttövesipumpuilla. Raudan syöttöä ei kuitenkaan aloitettu.

Kuvaan 4 on merkitty raudansyöttölaitteiston sijainti juuri ennen yhtä neljästä syöttövesipumpusta. Syöttövesipumput nostavat paineen kolmen matalapaineisen esilämmitysvaiheen jälkeen, ja pumppujen jälkeen syöttövettä lämmitetään vielä kahdessa vaiheessa.



Kuva 4. Raudansyöttölaitteiston sijainti lauhdejärjestelmässä. Mukailten kuvasta 1.

Mahdollisia etuja:

- Laitteisto on asennettu ja se on valmis käyttöönotettavaksi.

Mahdollisia haittoja:

- Raudansyötön tiedetään vaikeuttavan prosessin jatkuvatoimisten mittausten toimintaa.
- Laitteiston käytöstä ja raudansyötön vaikutuksista ei ole kokemusta OL2-laitoksella.

### 6.7 Lauhteenpuhdistuksen osittainen ohitus

Syöttöveden rautapitoisuutta on mahdollista kasvattaa lauhteenpuhdistusjärjestelmän osittaisella ohituksella, jossa osa puhdistamattomasta lauhteesta (pää- ja sivulauhteet) ohittaa lauhteenpuhdistusjärjestelmän, ja osa lauhduttimesta, turbiineilta ja esilämmittimien lauhteista peräisin olevasta raudasta ja myös muista epäpuhtauksista päätyy syöttöveeseen.

OL2:lla lauhteenpuhdistuksen osittainen ohitus ei ole mahdollinen, koska lauhteenpuhdistuksen ohituslinja on mitoiltaan suuri ja siinä oleva venttiili on tarkoitettu joko lauhteenpuhdistuksen ohittamiseen kokonaan tai ei ollenkaan. Ohituslinjassa ei myöskään ole virtausmittausta, jolloin lauhteenpuhdistuksen ohittavan virtauksen määrä on laskettava puhdistettavan lauhteen osuuden perusteella. (Holma 2018.)

Lauhteenpuhdistuksen hallittu osittainen ohitus vaatisi muutostyön, jossa olemassa olevan ohitusventtiilin yli asennettaisiin tarkoitukseen sopiva uusi ohituslinja.

Taulukossa 2 esitetään laskennallinen muutos syöttöveden rautapitoisuuteen eri ohitusmäärillä, kun raakalauhteen kokonaisvirtaus on 1260 kg/s. Lasku perustuu pää- ja raakalauhteiden keskimääräisiin rauta- ja nikkelpitoisuuksiin käyttöjaksolla R217-R218.

Taulukko 2. Syöttöveden laskennallinen rautapitoisuus ja Fe/Ni-suhde lauhteen ohituksessa.

Lauhteenpuhdistuksen ohittava virtaus (kg/s)	Syöttöveden rautapitoisuus (µg/l)	Syöttöveden Fe/Ni-suhde
50	0,18	1,9
60	0,20	2,1
100	0,29	3,1
200	0,50	5,8

Taulukon 2 perusteella noin 60 kg/s ohitus olisi tavoiteltava: raudan pitoisuus kasvaisi sen myötä pitoisuuteen 0,20 µg/l ja Fe/Ni-suhde olisi >2.

Mahdollisia etuja:

- Syöttöveden rautapitoisuutta voitaisiin säätää ohituksen määrää muuttamalla.
- Rautapitoisuutta voidaan kasvattaa lisäämättä mitään prosessiin.

Mahdollisia haittoja:

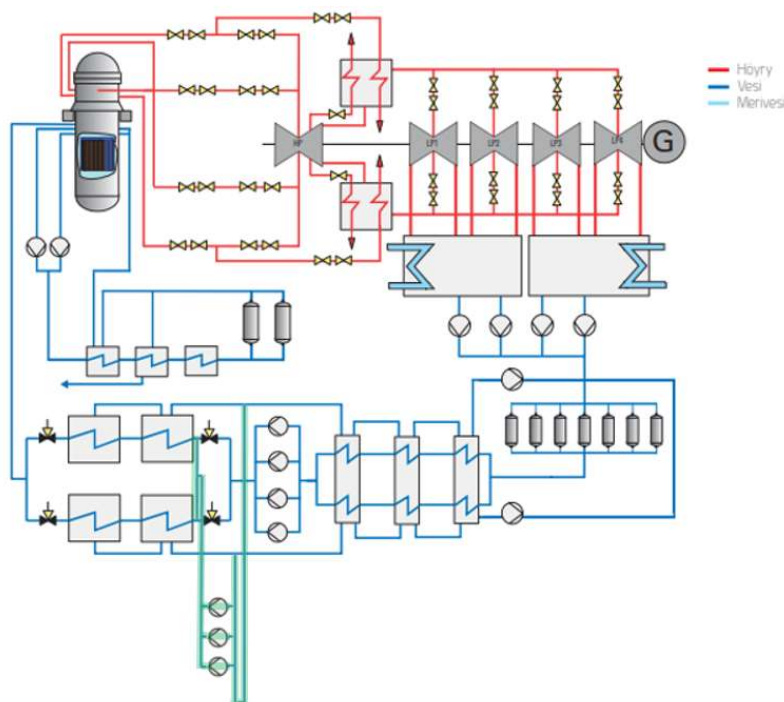
- Lauhteenpuhdistuksen osittainen ohitus vaatisi muutoksen lauhteenpuhdistusjärjestelmään.
- Jos osa lauhteesta ohittaa suodattimet, kaikki lauhteen sisältämät epäpuhtaudet päätyvät syöttöveeseen. Esimerkiksi merivesivuotolanteessa ohitus olisi keskeytettävä. Mikäli merivesivuoto on niin pieni, ettei sitä pystytä paikallistamaan, vuoto voi kestää viikkoja. Korroosioriskin vuoksi ohitusta ei voitaisi tehdä koko tänä aikana.
- Ohitus saattaa lisätä irto-osariskiä, kun mahdolliset irto-osat eivät jää lauhteenpuhdistusjärjestelmän suodattimiin.

## 6.8 Korkeapaineisen sivulauhteen eteenpäinpumppaus

OL2:lle on asennettu vuonna 2017 turbiinin syöttövesijärjestelmään kolme pumppua korkeapaineisen sivulauhteen (KP-sivulauhteen) eteenpäinpumppausta varten. KP-sivulauhteen eteenpäinpumppauksella tarkoitetaan KP-esilämmittimissä lauhtuneen väliot-tohöyryn pumppaamista suoraan syöttöveden joukkoon, jolloin sitä ei puhdisteta lauh-

teenpuhdistusjärjestelmässä. Syöttöveden pumpattavan lauhteen määrä riippuu käynnissä olevien pumppujen määrästä ja on joko noin 110, 220 tai 330 kg/s; täydellä reaktoriteholla tyypillisesti 220 kg/s. (Holma 2019.)

Kuvaan 5 on havainnollistettu KP-sivulauhdepumput ja eteenpäinpumppaus (korostettu vihreällä värillä).



Kuva 5. Korkeapaineisen sivulauhteen eteenpäinpumppaus. (Teollisuuden Voima Oyj 2013, 41. Mukailten).

Materiaalivalinnoista riippuen KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus voi merkittävästi nostaa syöttöveden rautapitoisuutta (Cowan ym. 2012, 3-35). Vuonna 2015 kuitenkin arvioitiin (Finne 2015, 7), että syöttöveden rautapitoisuus laskee eteenpäinpumppauksen seurauksena, koska OL2:lla KP-sivulauhteessa rautapitoisuus on pienempi kuin puhdistetussa lauhteessa. Vaikka eteenpäinpumppaus ei ole ollut käytössä R217-R218 välisenä aikana, sen vaikutus voidaan määrittää laskennallisesti KP-sivulauhteen analyysitulosten perusteella. Laskennallisesti ja lyhyiden käyttöjaksojen perusteella KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus ei nosta raudan pitoisuutta sivulauhteessa, vaan laskee sitä niin kuin vuonna 2015 arvioitiin. Muiden korroosiotuotteiden, mm. nikkelin, pitoisuutta KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus nostaa. Uudet KP-esilämmittimet nostavat mm. nikkelin ja kromin pitoisuuksia, vaikka eteenpäinpumppausta ei tehtäisikään: ana-



lyysituloksista nähdään, että korroosioilmiöt irrottavat nikkeliä ja kromia myös lämmönvaihtimien tuubipuolelta, jossa lämmitettävä prosessivesi kulkee, eikä ainoastaan vaippapuolelta.

OL2:lla KP-sivulauhteen happipitoisuus on korkea, minkä seurauksena eteenpäinpumpauksen aikana syöttöveden happipitoisuus nousee suositeltua happipitoisuutta korkeammaksi. Koska epäpuhtauksien läsnä ollessa happipitoisuuden vaikutus korroosioon on suurempi (Tompuri 2019), epätavallisten epäpuhtauksien ja korkean happipitoisuuden esiintymistä samanaikaisesti on vältettävä.

## 7 KOKEELLINEN OSA

### 7.1 Yleistä

Työn kokeellisena osana toteutettiin kappaleessa 6.2 käsitelty ioninvaihtohartsin anioni- ja kationihartsin suhteiden muutos. Muutos on nopea ja melko riskitön toteuttaa ja sitä voidaan myös perustella sillä, että kokemuksen mukaan anioninvaihtokapasiteettia tarvitaan lisää. Hartsin kationi- ja anionivaihtajien suhteeksi valittiin 1:1. Tällaista sekoitusuhdetta on käytetty aikaisemmin mm. merivesivuotojen yhteydessä, ja sen käyttö TVO:lla oli jo hyväksytty.

Analyysiohjelma on kuvattu kappaleessa 7.2. TVO:n kemian tiimin suorittamien analyysien lisäksi tarkastellaan vuoden 2019 vuosihuoltojen yhteydessä pinnoilta tehtyjen aktiivisuusmittausten (MADAC) tuloksia.

Erityisesti seurataan muuttuvatko:

- syöttöveden rautapitoisuus, nikkelpitoisuus ja näiden suhde (Fe/Ni)
- muiden korroosiotuotteiden pitoisuudet syöttövedessä, eli heikentykö suodatuskyky ionimuodossa olevien korroosiotuotteiden suhteen
- reaktoriveden nuklidikoostumus

### 7.2 Analyysiohjelma

Muutosta seurataan viikoittaisilla metallianalyyseillä ja gamma-aktiivisuusanalyyseillä syöttö- ja reaktorivedestä. Vakiintuneeseen analyysiohjelmaan ei tarvitse tehdä kokeen takia muutoksia. Syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuuksia seurataan syöttövedestä viikoittain, ja kunkin suodattimen toimintaa seurataan metallianalyysien avulla joka toinen viikko, ellei yksittäisen suodattimen toimintaa päätetä seurata tiheemmin. Myös puhdistetun lauhteen pitoisuutta seurataan joka toinen viikko. Raakalauhteen eli puhdistettavan lauhteen rautapitoisuutta seurataan viikoittain, muiden metallien pitoisuuksia keran kuussa. Metallipitoisuuksien ja gamma-aktiivisuuden lisäksi seurataan johtokykyä eri mittapisteissä sekä reaktoriveden anionien pitoisuuksia.

## 7.3 Tulokset

### 7.3.1 Yleistä

Seuraavissa kappaleissa on esitetty sekä syöttöveden että reaktoriveden analyysituloksia aikavälillä lokakuu 2011 - elokuu 2019. Ioninvaihtohartsin sekoitussuhteen vaihto lauhteenpuhdistusjärjestelmän suodattimiin tehtiin asteittain siten, että keskimäärin hartsi vaihdettiin yhteen suodattimeen viikossa. Ensimmäinen vaihto tehtiin 28.1.2019 ja viimeinen 8.3.2019.

Laitosyksikkö oli vuosittaisessa huoltoseisokissa (R219) 1.5. - 26.5.2019. Tältä ajanjaksolta tuloksia ei ole.

Tuloksiin vaikuttaa R219 jälkeen aloitettu KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus (ks. 6.8) ja maaliskuun lopussa kasvanut polttoainevuoto.

Polttoainevuodossa polttoainesauvan ulkopuolelle vapautui uraania, joka saattaa aiheuttaa aktivoituneiden korroosiotuotteiden vapautumista polttoainesauvan suoja-kuoresta reaktoriveteen normaalista poikkeavalla tavalla (ns. knock-out-ilmiö). Vapautumiseen voi vaikuttaa myös polttoainevuodon seurauksena kohonneet fissiotuotteiden pitoisuudet. (Hatakka 2019.)

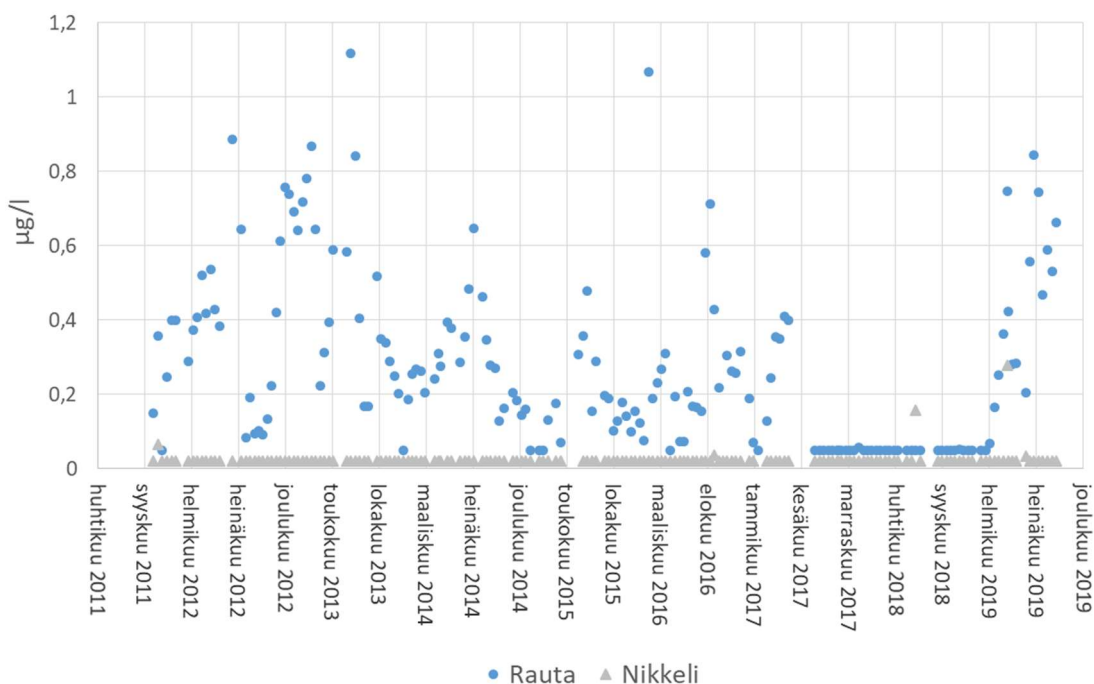
Kontaminoitumisen välttämiseksi reaktoriveden puhdistusta tehostettiin, jolloin normaalia suurempi osa reaktorivedestä käsiteltiin reaktoriveden puhdistusjärjestelmän ioninvaihtimissa, mikä vähentää nuklidien pitoisuuksia reaktorivedessä. Tarkastelujakso radionuklidien osalta jäi polttoainevuodon vuoksi noin kuukaudella toivottua lyhyemmäksi.

Kun KP-sivulauhdetta pumpataan suoraan syöttöveden joukkoon, päälauhteeseen sekoittuu vähemmän sivulauhdetta ja virtaus yksittäistä lauhteenpuhdistusjärjestelmän suodatinta kohti pienenee. Virtauksen muutos saattaa vaikuttaa puhdistustehoon. Eteenpäinpumppaus vaikuttaa myös suoraan syöttöveden happi- ja korroosiotuotepitoisuuksiin. Syöttöveden joukkoon pumpattavan KP-sivulauhteen virtaus oli noin 220 kg/s.

### 7.3.2 Lauhteen ja syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet

Ioninvaihtohartsin sekoitussuhteen vaihdon jälkeen puhdistetun lauhteen rautapitoisuudet nousivat (kuvio 9). Voidaan siis todeta, että muutos sekoitussuhteessa muutti päälysteen kykyä suodattaa kiinteitä epäpuhtauksia.

Nikkelin pitoisuus puhdistetussa lauhteessa (kuvio 9) ei ole kasvanut helmikuun 2019 jälkeen, joten voidaan todeta, että kationinvaihtokapasiteetin vähentäminen ei heikentänyt puhdistustehoa nikkelin tai muiden ei-toivottujen korroosiotuotteiden suhteen. Toisaalta pää- ja raakalauhteen analyysitulosten perusteella nikkelin ja useiden muiden korroosiotuotteiden pääasiallinen lähde prosessissa on lauhteenpuhdistusjärjestelmän jälkeen oleva esilämmitysketju lämmönvaihtimiseen.

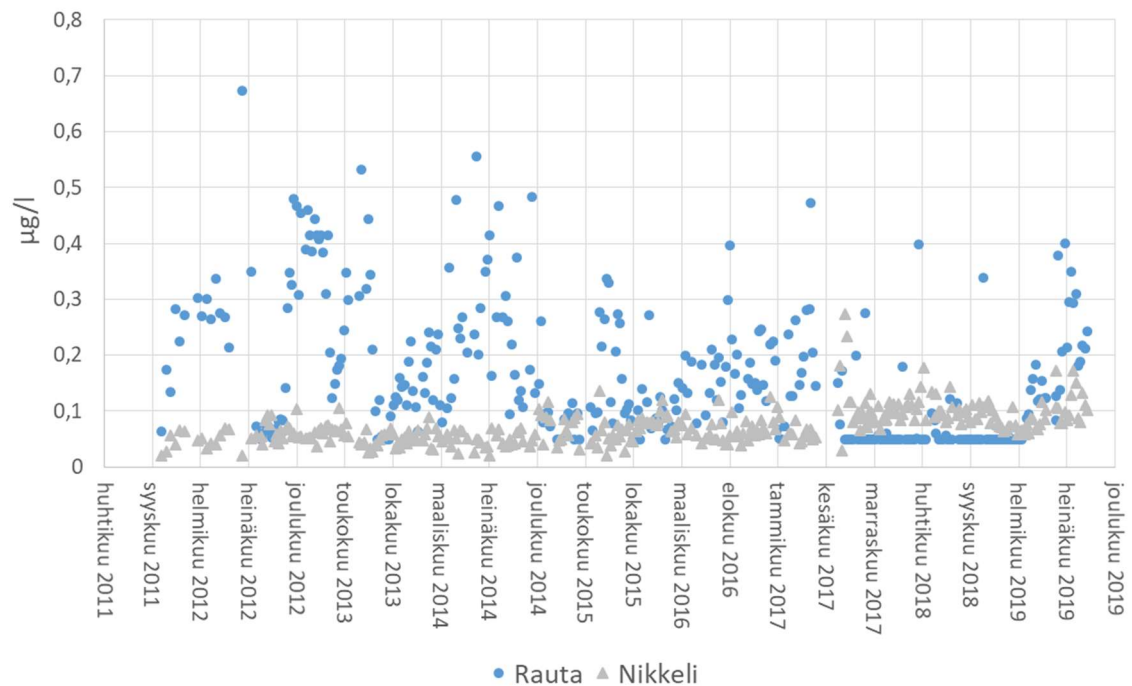


Kuvio 9. Puhdistetun lauhteen rauta- ja nikkelpitoisuudet.

Kuviossa 10 on esitetty syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet. Puhdistetun lauhteen kohonnut rautapitoisuus näkyy myös syöttövedessä, mutta pitoisuus ei ole samalla tasolla kuin se on puhdistetussa lauhteessa. Puhdistetun lauhteen keskimääräinen rautapitoisuus helmikuun 2019 alusta elokuun 2019 loppuun oli 0,449  $\mu\text{g/l}$ , kun syöttöveden keskimääräinen rautapitoisuus samalla ajalla oli 0,202  $\mu\text{g/l}$ . Rautapitoisuus siis pienenee

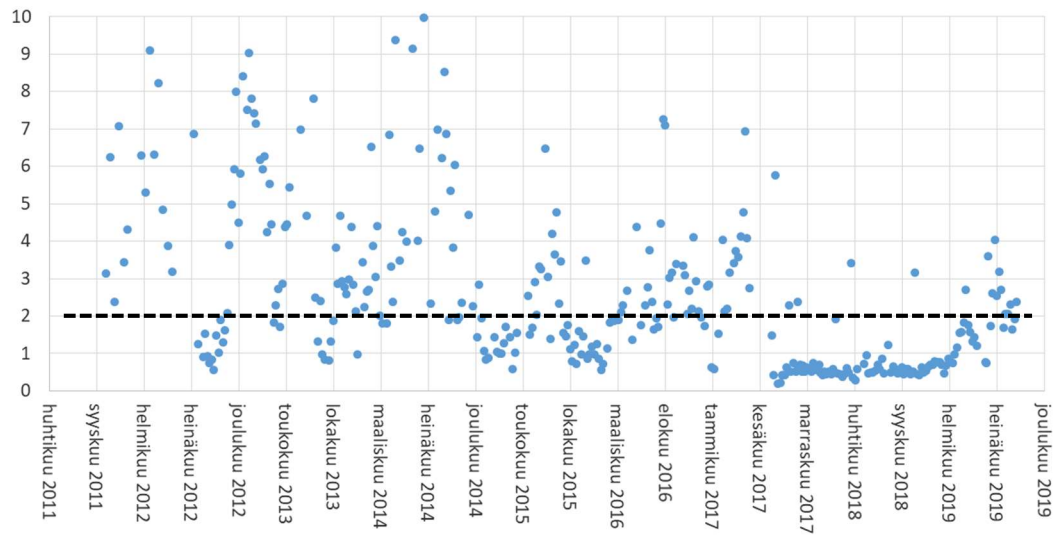
esilämmitysvaiheiden aikana. KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus selittää osan pienemmisestä heinäkuusta 2019 eteenpäin, sillä KP-sivulauhde sisältää erittäin vähän ( $<0,05 \mu\text{g/l}$ ) rautaa.

Syöttöveden keskimääräinen nikkelpitoisuus helmikuun 2019 alusta huoltoseisakin alkuun oli  $0,078 \mu\text{g/l}$  ja huoltoseisokista elokuun 2019 loppuun  $0,112 \mu\text{g/l}$ . Pitoisuuden kasvun selittää KP-sivulauhteen eteenpäinpumppaus. KP-sivulauhteen nikkelpitoisuus on keskimäärin  $0,300 \mu\text{g/l}$ .



Kuvio 10. Syöttöveden rauta- ja nikkelpitoisuudet.

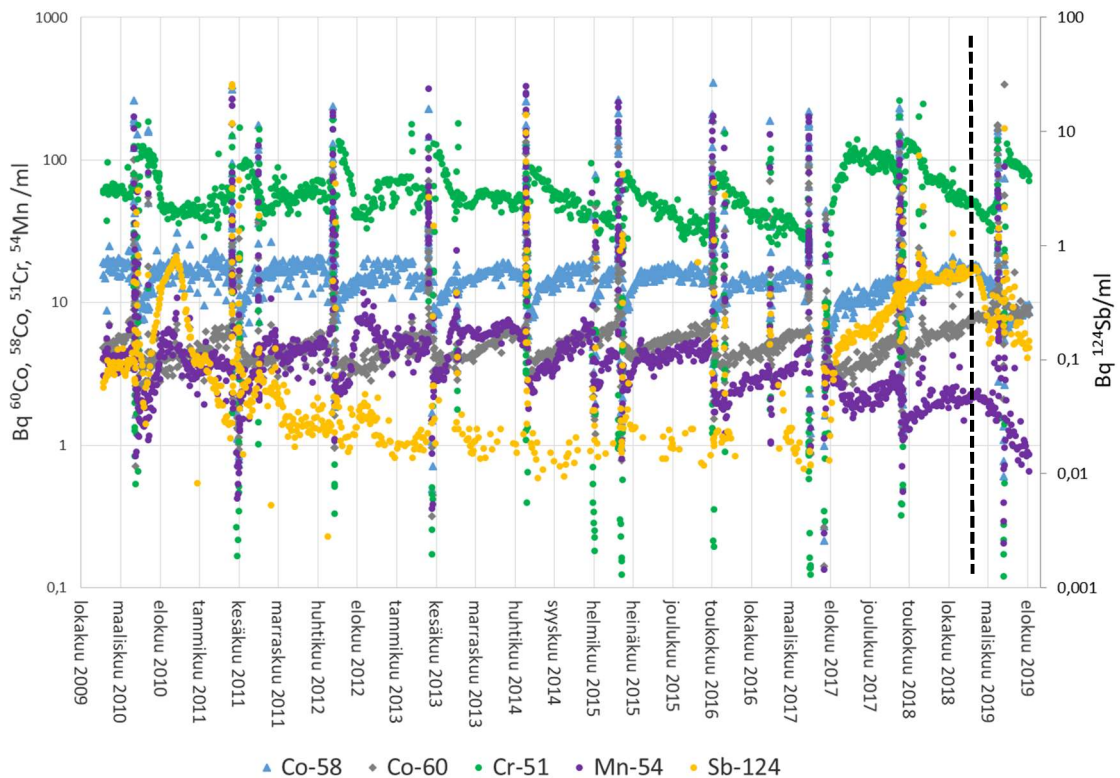
Raudan ja nikkelin suhde syöttövedessä (kuvio 11) on ollut helmikuun 2019 jälkeen lähempänä tavoitearvoa. Suhdeluvun vaihtelua selittää hajonta raudan analyysituloksissa. Rautapitoisuutta olisi rauta-nikkelisuhteen perusteella syytä kasvattaa edelleen, jotta tavoitearvo saavutettaisiin varmemmin, eikä alittavia tuloksia esiintyisi. Toisaalta raudan pitoisuus puhdistetussa lauhteessa on tasolla, joka aiempien kokemusten perusteella on riittävä raudan ja nikkelin epätasapainon korjaamiseen. Kuten edellä todettiin, rautapitoisuus pienenee esilämmitysvaiheiden aikana. Syystä ei toistaiseksi ole varmuutta, mutta aiempaa korkeampi happipitoisuus vaikuttanee raudan saostumiseen (Tompuri 2020).



Kuvio 11. Syöttöveden rauta-nikkelisuhde (Fe/Ni).

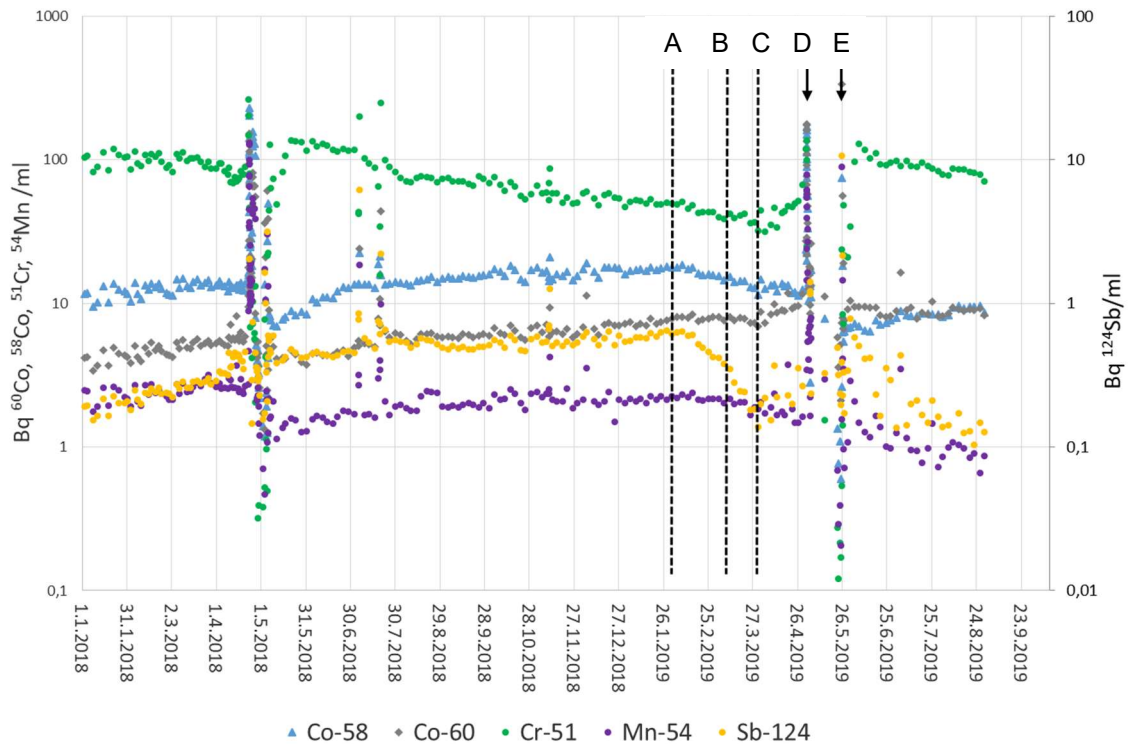
### 7.3.3 Reaktoriveden aktivoituneiden korroosiotuotteiden pitoisuudet ja radioaktiivisen kontaminoitumisen kehitys

Reaktoriveden nuklidipitoisuudet vuoden 2010 alusta tarkastelujakson loppuun on esitetty kuviossa 12.



Kuvio 12. Reaktoriveden  $^{58}\text{Co}$ -,  $^{60}\text{Co}$ -,  $^{51}\text{Cr}$ -  $^{54}\text{Mn}$ - ja  $^{124}\text{Sb}$ -pitoisuudet vuoden 2010 alusta tarkastelujakson loppuun. Hartsityypin vaihdon aloitus on merkattu katkoviivalla.

Kuviossa 13 tarkastellaan muutosten havaitsemisen helpottamiseksi lyhyttä jaksoa. Kuvioon on merkattu tulosten tulkintaan vaikuttavat tapahtumat: hartsin sekoitussuhteen vaihto, polttoainevuoto ja reaktoriveden puhdistuksen tehostaminen. Tarkastelujakso, jonka aikana ei ole tulosten tulkintaa häiritseviä muutoksia, kestää maaliskuun 2019 loppuun.

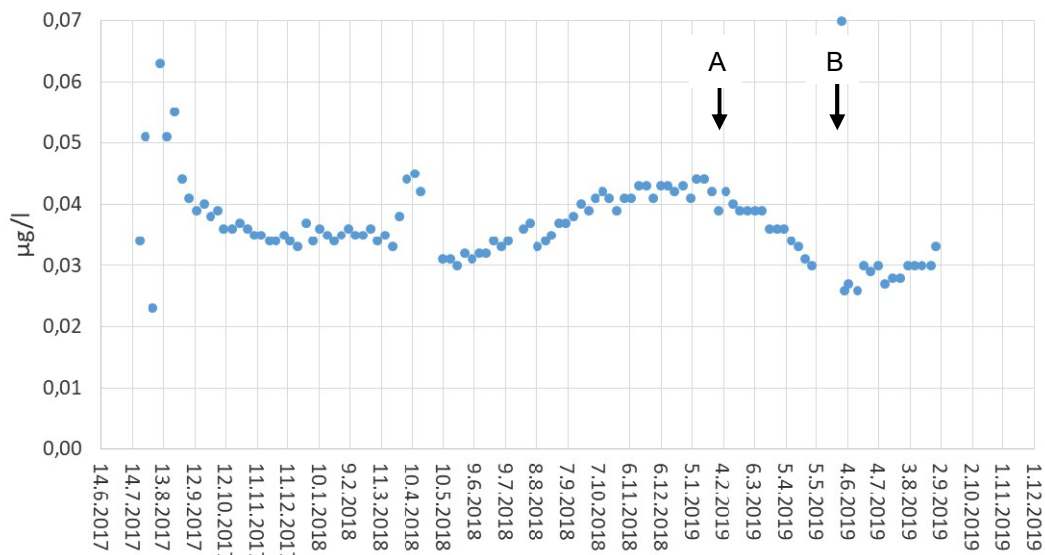


Kuvio 13. Reaktoriveden  $^{58}\text{Co}$ -,  $^{60}\text{Co}$ -,  $^{51}\text{Cr}$ -  $^{54}\text{Mn}$ - ja  $^{124}\text{Sb}$ -pitoisuudet vuoden 2018 alusta alkaen. A) ensimmäinen hartsin vaihto B) hartsi vaihdettu kaikkiin suodattimiin C) polttoainevuoto ja reaktoriveden tehostettu puhdistus D) alasajo vuosihuoltoseisokkiin E) ylösajo.

Antimonin ( $^{124}\text{Sb}$ ) pitoisuudessa reaktorivedessä havaitaan muutos nopeasti heti syöttöveden rautapitoisuuden alettua kasvaa. Polttoainevuodon vaikutuksesta tuloksiin tulee hajontaa, eikä pitoisuuden lasku jatku.

$^{58}\text{Co}$ :n pitoisuus lähtee hitaaseen laskuun, mikä johtunee siitä, että nikkeli kuluu ferriittien muodostuksessa, eikä sitä jää yli muuttumaan aktivoitumisen myötä  $^{58}\text{Co}$ :ksi.  $^{60}\text{Co}$ :n pitoisuudessa ei sen sijaan havaita selkeää muutosta, mutta voitaneen todeta, että pitoisuuden kasvu pysähtyy, kunnes se jatkuu entistä jyrkempänä polttoainevuodon vaikutuksesta. ICP-MS:llä analysoiduissa kobolttipitoisuuksissa (kuvio 14) nähdään pitoisuuden lasku aina vuosihuoltoseisokkiin saakka. Ylösajon jälkeen pitoisuus kasvaa.





Kuvio 14. Koboltin pitoisuus reaktorivedessä. A) ensimmäinen hartsin vaihto B) ylösajo vuosihuoltoseisokista.

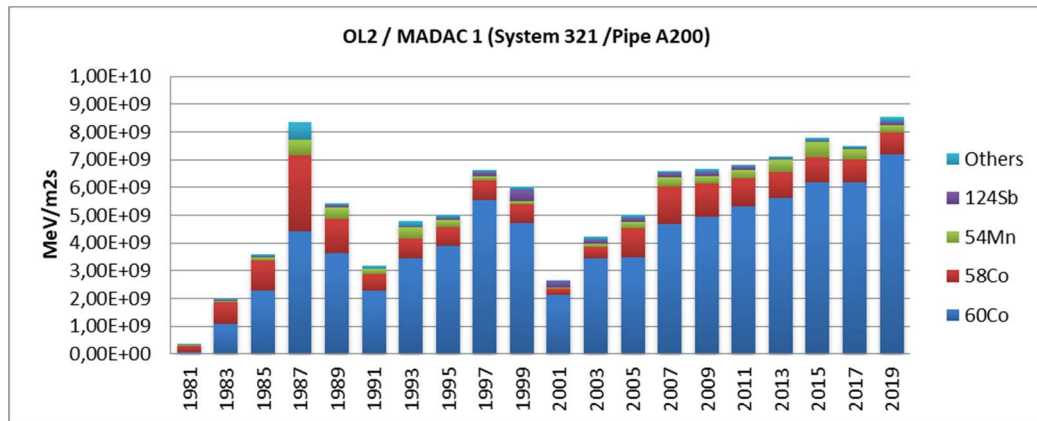
$^{54}\text{Mn}$ :n pitoisuus on laskenut edelleen ja taso on laskenut alle 1 Bq/ml, jota pidetään merkinä reaktorin rautavajeesta (Fjällström 2018, 26).  $^{54}\text{Mn}$  on stabiilin raudan,  $^{54}\text{Fe}$ , tytärnuklidi, joten tulos osoittaa, että rautaa ei edelleenkään ns. jää yli ferriitin muodostuksen jälkeen. Syytä sille, miksi pitoisuus laskee yhä vaikka syöttöveden rautapitoisuus on aiempaa suurempi, ei tunneta.

$^{51}\text{Cr}$ :n pitoisuuteen syöttöveden rautapitoisuudella ei ollut odotetusti vaikutusta.

Vuonna 2019 tehdyt MADAC-mittauksen tulokset (Kekki ym. 2019) osoittavat, että laitoksen radioaktiivinen kontaminoituminen on lisääntynyt. Gamma-aktiivisuus oli kasvanut valtaosassa mittauskohteista vuoteen 2017 nähden. Sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän pinnalla kokonaisaktiivisuus ( $\text{Bq}/\text{m}^2$ ) on kasvanut vuosien 2017 ja 2019 välillä 12 %. Vuonna 2019  $^{60}\text{Co}$ :n aktiivisuus on 12 % suurempi kuin vuonna 2017, kun taas  $^{58}\text{Co}$ :n aktiivisuus on 5 % pienempi.  $^{60}\text{Co}$ :n suhteellinen osuus on kokonaisaktiivisuudesta on kasvanut 64 %:sta 67 %:iin, kun taas  $^{58}\text{Co}$ :n osuus on pienentynyt 22 %:sta 18 %:iin.

Kuviossa 15 on esitetty gammalähdevoimakkuudet sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla.

Voitaneen todeta, että aika hartsin sekoitussuhteen muutoksesta vuosihuollon aikana tehtyihin MADAC-mittauksiin on lyhyt, mistä syystä Fe/Ni-suhteen parantumisen vaikutus ei välttämättä ilmene vielä vuoden 2019 tuloksissa. Seuraavan kerran MADAC-mittaukset tehdään OL2:lla vuonna 2021. Muutoksen seuraukset radioaktiivisessa kontaminoitumisessa nähtäneen vasta silloin.



Kuvio 15. Gammalähdevoimakkuus sammutetun reaktorin jäähdytysjärjestelmän putkilinjan pinnalla vuosina 1981-2019 (Kekki ym. 2019, 8).

## 8 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän opinnäytetyön lähtökohta oli havainto prosessimuutoksien seurauksena muuttuneista rautapitoisuuksista päälauhteesta ja syöttövedessä. Rautapitoisuuden muutoksesta johtuen syöttöveden raudan ja nikkelin suhde ei ollut tavoitearvossaan, jossa raudan pitoisuus on vähintään kaksinkertainen nikkelin pitoisuuteen nähden. Epätasapainolla on todettu olevan vaikutusta laitossyönteiden radioaktiiviseen kontaminoitumiseen ja edelleen erityisesti kunnossapitotöitä tekevän henkilöstön säteilyannoksiin.

Kappaleessa 6 esitetyt toimenpiteet rautapitoisuuden kasvattamiseksi kerättiin tutustumaan kirjallisuuteen ja kurssimateriaaleihin sekä haastattelemaan asiantuntijoita. Työssä tunnistetuista vaihtoehdoista toteutettiin kationi-anionivaihtajien suhteen muutos (6.2), koska se on helposti ja nopeasti toteutettavissa, eikä se aiheuta lisäkustannuksia. Kationihartsin määrän vähentäminen tekee päällysteestä huokoisemman, jolloin sen kyky pidättää kiinteitä (partikkelimuotoisia ja kolloidisia) epäpuhtauksia heikkenee, ja osa niistä pääsee suodattimesta läpi. Toimenpiteen seurauksena rautapitoisuus puhdistetussa laauhteesta ja syöttövedessä kasvoi ja syöttöveden Fe/Ni-suhde nousi tavoitetasolle (>2) tai lähelle sitä.

Tuloksista havaittiin, että rautapitoisuus syöttövedessä ei kasvanut samassa suhteessa kuin puhdistetun laauhteen rautapitoisuus. Ilmeisesti aiempaa suurempi osa raudasta saostui esilämmitysketjuun. Syy tähän saattaa olla kohonnut happipitoisuus. Myös KP-sivulauhteen eteenpäinpumpkauksen havaittiin vääristävän osaltaan Fe/Ni-suhdetta.

Tarkastelu-aika reaktoriveden nuklidipitoisuuksien osalta oli lyhyt, mutta niissä havaittiin toivottuja muutoksia. Selkein muutos nähtiin antimonin pitoisuudessa. Kobolttinuklidien pitoisuuksissa havaittiin vähäisempiä muutoksia. Mangaanin pitoisuus laski edelleen, vaikka syöttöveden rautapitoisuus saatiin kasvuun. Muutoksia radioaktiivisessa kontaminaatiossa ei tunneta, sillä ns. MADAC-mittaukset tehdään OL2:lla seuraavan kerran vuonna 2021.

Jatkotoimenpiteiksi tämän työn perusteella ehdotetaan seuraavaa:

1. Lauhteenpuhdistusjärjestelmässä käytetään jatkossa hartsityyppiä, jonka kationi- ja anionivaihtajien osuudet ovat yhtä suuret (1:1).

2. Selvitetään voidaanko puhdistetun lauhteen rautapitoisuutta edelleen kasvattaa, jotta Fe/Ni-suhde pysyy varmemmin tavoitearvossa. Raudan saostumisen vuoksi on syytä selvittää edut ja haitat.
3. Otetaan käyttöön punotut suodatinelementit kaikissa suodattimissa. Kun puhdistustehoa raudan suhteen ei ole tarve parantaa, membraanisauvojen käytölle ei ole perusteita.
4. Selvitetään edelleen miten päällystettä muokkaamalla voidaan vaikuttaa partikkelimuotoisen ja kolloidisen raudan läpipääsyyn (kuidun määrän muuttaminen, flokkautumisominaisuuksiin vaikuttaminen).
5. Tutkitaan mahdollisuutta rautapitoisuuden kasvattamiseen lauhteenpuhdistuksen osittaisella ohituksella.

## LÄHTEET

- Cowan, R., Rühle, W. & Hettiarachchi, S., 2011. Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry, Volume I. Ruotsi: Advanced Nuclear Technology International.
- Cowan, R., Rühle, W. & Hettiarachchi, S., 2012. Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry, Volume II. Ruotsi: Advanced Nuclear Technology International.
- Cowan, R. L., 2014. BWR Water Treatment. Koulutusmateriaali. ANT International Academy.
- D'Angelo, P., 2013. Powdered Ion Exchange Technology, A Basic Review.
- DuPont, 2020. Ion Exchange (IX). Viitattu 30.3.2020. <http://dupont.com> > Technologies > Ion Exchange (IX).
- Eurasto, T., Hyvärinen, J., Järvinen, M-L., Sandberg, J., Sjöblom, K-L 2004. Ydinvoimalaitostekniikan perusteita. Teoksessa Sandberg, J. 2004. Ydinturvallisuus. Hämeenlinna: Karisto Oy
- Finne, J., 2015. OL1&OL2 License renewal 2018, Impact of forward pumped high pressure drain on water chemistry at 2500 MWt. SEC 15-006, rev. 0. Westinghouse Electric Sweden AB.
- Fjällström, H., 2018. Operation Experience 2017 Water Chemistry. SEC 18-032, rev 0. Westinghouse Electric Sweden AB.
- Tausa, M., Alajärvi, J., 2016. 332 - OL1/OL2 - Lauhteenpuhdistusjärjestelmä - Lopullinen turvallisuusseloste, 106144/11. Teollisuuden Voima Oyj.
- Garcia, S., Lynch, N., Varnam, J., Giannelli, J., Libra-Sharkey, E., 2018. BWR Water Chemistry monitoring and Assessment Update.
- Hatakka, A., 2019. Radiokemisti. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Hettiarachchi, S., 2016. Dose Rate Mitigation Technologies. Koulutusmateriaali. ANT International Academy.
- Holma, P., 2019. Voimalaitostekniikan pääinsinööri. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Kekki, T., Koivuranta, S., 2017. Gamma Spectroscopic Surface Contamination Measurements at the Olkiluoto 2 Nuclear Power Plant 2017. Customer Report VTT-CR-03997-17. VTT.
- Kekki, T., Järvinen, J., 2019. Gamma Spectroscopic Surface Contamination Measurements at the Olkiluoto 2 Nuclear Power Plant 2019. Customer Report VTT-CR-00603-19. VTT.
- Neeb, K. H., 1997. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors. Saksa: Walter de Gruyter & Co.
- Nurminen, A., 2018. OL1/OL2 – lauhteen ja syöttöveden metallipitoisuudet RX17-RX18, 177211. Teollisuuden Voima Oyj.
- Rudling, P., Adamson, R., Strasser, A., Cox, B., Garzarolli, F., Odar, S., 2013. Effects of Coolant Chemistry on Fuel Performance. Ruotsi: Advanced Nuclear Technology International.
- Saarimaa, R., 2016. Prosessitekniikko. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Saarimaa, R., 2017. TVO-TLTA-2 Suodatinmateriaalit - materiaaliyhje, 118799/6. Teollisuuden Voima Oyj.
- Simula, P., 2016. Prosessitekniikko. Henkilökohtainen tiedonanto.

Teollisuuden Voima Oyj, 2013. OL1 & OL2 ydinvoimalaitosyksiköt.

Tompuri, K., 2017. Höyry-vesikierron vesikemia kiehutusvesireaktorissa. Koulutusmateriaali. Teollisuuden Voima Oyj.

Tompuri, K., Weckman, K., Hatakka, A. 2019. Kemian toimintaohje, 101582/13. Teollisuuden Voima Oyj.

Tompuri, K., 2019. Kemian asiantuntija. Henkilökohtainen tiedonanto.

Tompuri, K., 2020. Kemian asiantuntija. Henkilökohtainen tiedonanto.