



CHALMERS



Analys av slam från PWR-ånggeneratorer

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet Kemiteknik

MATHILDE WIKSTRÖM

Institutionen för Kemi- och bioteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2021

Förord

Rapporten är ett examensarbete som är en del i Chalmers tekniska högskolas kemiteknikprogram på 180 högskolepoäng. Rapporten har genomförts på kärnkraftverket Ringhals i Väröbacka under tio veckor, 16,5 högskolepoäng, under handledning av Stefan Larsson, utvecklingsingenjör (Ringhals) och Marcus Fredin, arbetsledare på kemi och instrument ansvarig för XRF (Ringhals). Examinator är Gunnar Eriksson, Universitetslektor, Kemi- och bioteknik och Kemisk apparatteknik (Chalmers tekniska högskola).

Tack till framför allt Stefan och Marcus som stötta och hjälpt till under arbetets gång, med frågor och diskussioner. Tack även till Stjepan Jagunic och Susan Grassl som hjälpt till med analyser samt övrig personal på RDC3 och RDTC för ett trevligt bemötande.

Sammanfattning

På kärnkraftverk, som Ringhals där denna rapport utfördes, har man upptäckt att det ansamlas en slamkaka på bottenplattan och rören inne i ånggeneratorerna. Slammet är någon form av korrosionsprodukt och/eller ansamling av föroreningar som kommit in i/eller uppkommit i ånggeneratorn och detta behöver karakteriseras. I denna rapport har slam analyserats med hjälp av tre analysmetoder, röntgenfluorescens (XRF), svepelektronmikroskop (SEM) och inductively coupled plasma (ICP). Utifrån en litteraturstudie från främst EPRI framkom att det är järn (Fe), bly (Pb), Svavel (S), koppar (Cu) och aluminium (Al) som kan åstadkomma skador på ånggenerator tuberna och det är viktigt att kontrollera om dessa finns i systemen. I nu läget finns inga gränsvärden för de detekterade ämnen, och denna rapport är en del i en större utredning kring slammet där sådana gränsvärden skall sättas. I litteraturstudien har även analysmetoderna XRF och SEM studerats.

Utifrån de analyser som gjordes på slammet framkom det att den största förekomsten i slammet är järn (Fe) men det innehåller även koppar (Cu), zink (Zn), nickel (Ni), krom (Cr), titan (Ti), bly (Pb), svavel (S), organiska ämnen och ytterligare några ämnen av ytterst små mängder.

Det visas sig även att XRF är en tillräckligt bra metod, för tillfället, att använda som analys instrument för att karakterisera slammet. Det kan däremot vara bra att använda SEM som ett komplement. ICP är för närvarande inte ett instrument som klarar analys på slammet, då det inte går att lösa upp slam med metoden som tillhör instrumentet, utan att riskera att skada instrumentet.

Abstract

At nuclear power plants, such as Ringhals where this work was executed, it has been discovered an accumulation of sludge on the bottom plate and on the tubes inside the steam generators. Sludge is thought to be any kind of corrosion product and/or accumulation of contaminants obtained or generated in the steam generator and this need to be characterized. In this work, the sludge was analyzed using three methods of analysis, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma (ICP). Based on a literature review, primarily from EPRI, it was established that it is iron (Fe), lead (Pb), sulfur (S), copper (Cu) and aluminum (Al) which can cause damage to steam generator tubes and it is therefore important to check if these substances are in the system. In this phase there are no limits on the detected substances, and this report is part of a larger investigation into the sludge where such limits should be set. The literature review also includes an analytical study of the XRF and SEM analyzing methods.

Based on the analyzes on the sludge, it was determined that the largest amount of the sludge consists of iron (Fe) but it also contains copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), chromium (Cr), titanium (Ti), lead (Pb), sulfur (S), organic substances and some other substances of extremely small amounts.

It appears also that the XRF is a good enough method, at this point, to use as analytical tools for characterizing the sludge, however, SEM can be used as a supplement for further investigation of the sludge. The ICP instrument is not an option for analysis of the sludge, at this point, since there is a problem with dissolving the sludge.

Innehållsförteckning

1. Inledning	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte	8
1.2.1 Avgränsningar	8
1.3 Precisering v frågeställningar	8
1.4 Kärnkraft	8
1.4.1 Ringhals.....	9
1.4.2 Ånggeneratorm	10
2. Teori	11
2.1 Uppkomsten av slambildning och föroreningar i ånggeneratorer	12
2.1.1 Uppkomsten av slam/avlagring	12
2.1.2 Ämnen som kan vara skadliga för ånggeneratorer	15
2.1.3 Hur skadas ånggeneratorer av farliga ämnen	16
2.1.4 Skydd mot korrosion och avlagringar i Ånggeneratorm (ÅG).....	17
2.2 XRF – Röntgenfluorescens	18
2.3 SEM – svepelektronmikroskop	24
3. Metod	27
3.1 Litteraturstudie	27
3.2 Provberedning inför analys med XRF, SEM och ICP	27
3.3 Magnettest	28
3.4 Analys av slam med hjälp av ICP-OES	28
3.5 Analys av slam med hjälp av SEM	29
3.6 Analys av slam med hjälp av XRF	30
4. Resultat	32
4.1 Magnettest	32
4.2 Karakterisering av slam med SEM	32
4.2.1 sammanfattning av resultat från SEM analysen	32
4.2.2 Exempel på resultat från SEM analysen	34
4.3 Karakterisering av slam med XRF	35
4.3.1 Sammanfattning av resultat från XRF analysen	35
4.3.2 Exempel	36
4.4 Karakterisering av slam med ICP-OES	37
5. Diskussion	38
5.1 Litteraturstudie	38
5.2 ICP-OES analys	38
5.3 SEM analys	38
5.4 XRF-analys	39
5.5 Framtida analys av slam	40
6. Slutsatser	41

6.1 Slutsats	41
Referenser	42

1. Inledning

I följande kapitel beskrivs bakgrunden till examensarbetet, syftet, avgränsningar och precisering av frågeställningar. Även en kort beskrivning av Ringhals, kärnkraft och ånggeneratorer följer.

1.1 Bakgrund

Vattnet som förser ånggeneratormed kylning är extremt rent med avseende på föroreningar och korrosionsprodukter. Trots det så ansamlas en del ”smuts” på bottenplattan under drift och bildar en så kallad slamkaka, då ånggeneratorns reningssystem Blow Down (BD) inte klarar av att rena bort alla korrosionsprodukter som tillförs^[11]. Termen slam, eller på engelska kallat sludge, är reserverad för det material som hittats på bottenplattan men även på stödplåtarna^[14]. Korrosionsprodukter kan även sätta sig på tubytorna, s.k. fouling av tuberna och då påverka värmeöverföringen.^[11] Var tredje eller vartannat år utförs en så kallad slamspolning (eng Sludge Lancing) av bottenplattan, för att spola bort så mycket slam som möjligt^{[11][20]}. Allt slam försvinner dock inte vid slamspolning utan en del blir kvar och ”stelnar” för att med tiden bilda så kallat hårt slam. I denna slamkaka kan då föroreningar, som även har hittats, med tiden uppkoncentreras och lokalt skapa riskabla kemiska miljöer. I värsta fall kan detta leda till skador på ånggeneratortuberna då kakan kan växa i utbredning och höjd runt tuberna.^[11]

Internationellt har man i många år gjort analyser på slammet vid varje slamspolning för att kunna bestämma sammansättningen och därmed kunna värdera riskerna. Ringhals är i uppstarten av karakterisera av ånggeneratorslammet, vilket medför att det ännu inte finns några gränsvärde för ingående ämne. Resultaten och kommande resultat skickas till EPRI som analyserar resultat och kör egna tester för att i framtiden skapa gränsvärden för Ringhals^{[14][20]}. Det har bland annat gjorts examensarbeten kring slammet, men ytterligare analyser och metodgranskningar behövs för att kunna fastställa sammansättning och bästa analysmetod.^[11]

^[20] Karakteriseringen är en del av hela undersökningen av slam och avlagringar i ånggeneratorer och det kan ta fler år innan denna studie kan vara komplett.^[14]

1.2 Syfte

Syftet med arbetet var att med hjälp av röntgenfluorescens (XRF), svepelektronmikroskop (SEM) och inductively coupled plasma (ICP) karakterisera slammet, med fördjupning på metoden röntgenfluorescens. Slam från slamspoling från reaktor 2, 3 och 4 analyserades.

Dessutom genomfördes en litteraturstudie kring hur andra kärnkraftverk, främst i USA analyserar, fastställer och hanterar resultat och teorin bakom röntgenfluorescens och svepelektronmikroskop analys.

1.2.1 Avgränsningar

I den teoretiska delen är studerades röntgenfluorescens och svepelektronmikroskop medans inductively coupled plasma endast användes för analys, på grund av tidsbrist. Analyserna med röntgenfluorescens och svepelektronmikroskop kördes av Ringhals egen labbpersonal.

1.3 Precisering v frågeställningar

De frågeställningar som skulle undersökas var:

Vad har slammet för sammansättning?

Vilken metod är bäst för analys av slam med avseende på enkelhet?

Vilken metod är bäst med avseende på noggrannhet?

Vilka åtgärder behöver vidtas med avseende på det slam som bildas?

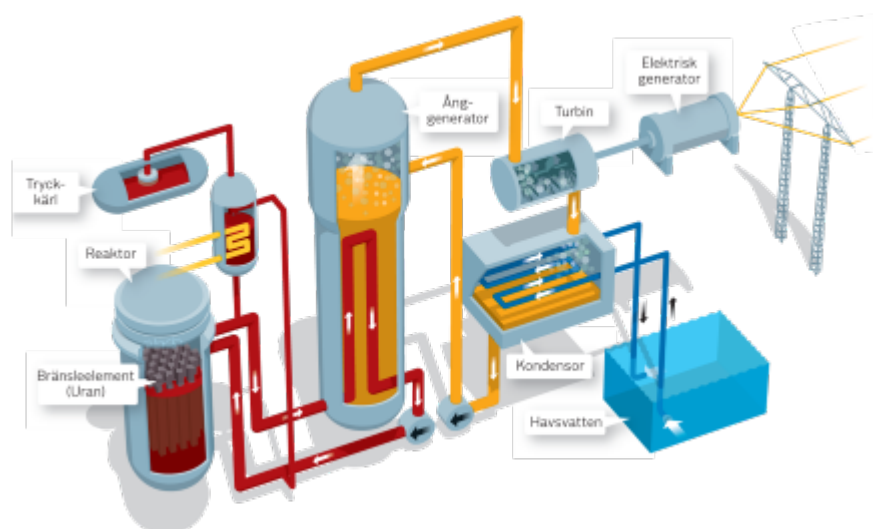
1.4 Kärnkraft

Kärnkraft är en process som utvinnet elektricitet genom klyvning av atomer. I klyvningsprocessen så utvinns värme då man klyver uranatomer, genom att skicka neutroner på atomen som klyver atomkärnan och frigör nya neutroner. De nya neutronerna kan i sin tur användas för att klyva andra atomer, vilket leder till en kedjereaktion kallad fission. Vid klyvningen av atomer frigörs även mycket värme. Den värmen används för att värma upp vatten, som sedan kan omvandlas till elektricitet^[3]. Bränslet är uran-235, en särskild isotop av

det metalliska grundämnet uran, som pressats samman till små cylindrar s.k. kutsar, cirka 0.5 cm i diameter^{[3][2]}. Kutsarna är sammansatta i långa rör och rören är sedan samlade i paket, s.k. bränsleelement. I en reaktorhård finns det över 25 miljoner kutsar^[3].

1.4.1 Ringhals

Ringhals är Nordens största kärnkraftverk med fyra reaktorer, placerade i Väröbacka, och ägs av Vattenfall AB^[1]. Kärnkraft och vattenkraft är basen i svensk elförsörjning, där kärnkraft producerar cirka 40 % av Sveriges elförsörjning. Ringhals producerar cirka 26 TWh per år^{[6][1]}.



Figur 1: En övergripande bild av en tryckvattenreaktor med ånggenerator och anslutna system.^[2]

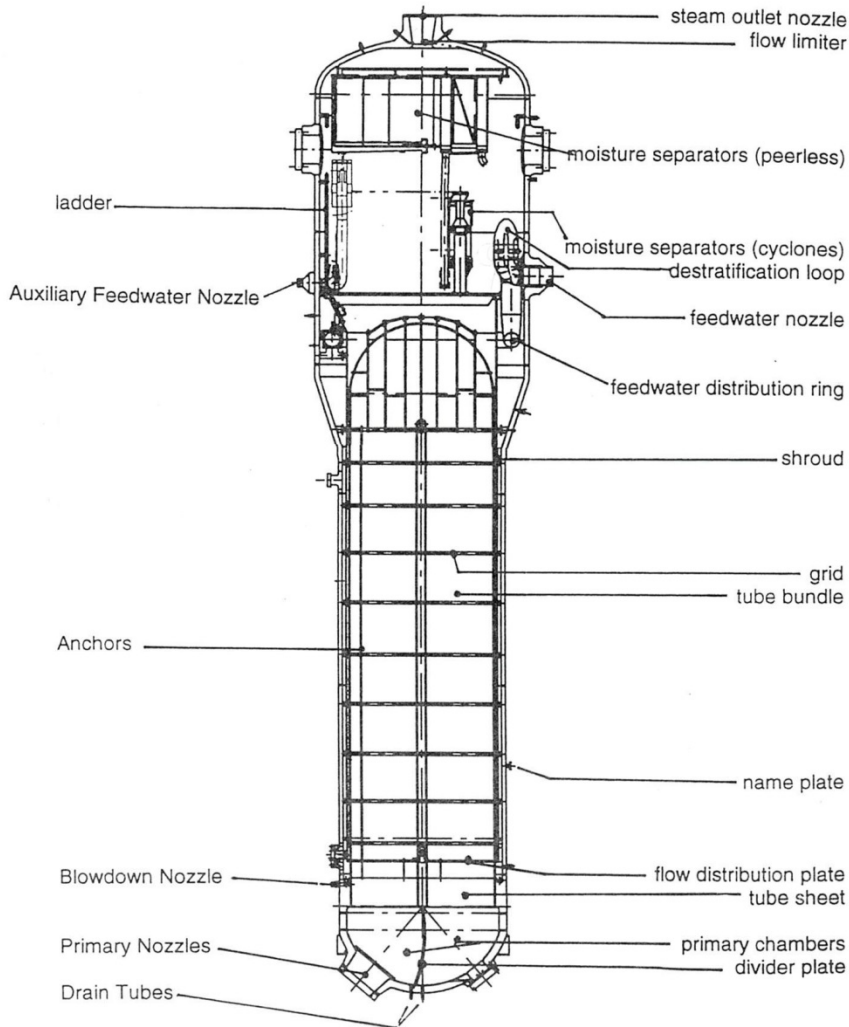
På Ringhals finns det en kokvattenreaktor(BWR) och tre tryckvattenreaktorer(PWR), där båda är s.k. lättvattenreaktorer^[4], se figur 1. I en tryckvattenreaktor värms vattnet i reaktorn upp till 325°C och med hjälp av ett tryckkärl hålls trycket till 15.5 MPa, vilket är så högt att det hindrar vattnet från att koka.^[2] Det varma vattnet förs vidare till en ånggenerator(ÅG)- varje reaktor har tre stycken- där vattnet flödar i tuber. Värmen från vattnet(reaktivt) i reaktorn, den s.k. primärsidan, överför värme genom tuberna till vattnet i ånggeneratoren, på sekundärsidan. På sekundärsidan bildas vattenånga, då trycket är betydligt lägre, och vattenångan leds till

turbinerna, först genom en högtrycksturbin och sedan genom tre lågtrycksturbiner. Turbinaxeln är kopplad till en generator som producerar elektricitet och via kraftledningar når elektriciteten ut till kraftnätet (användarna)^[4]. Ångan från turbinerna kyls med hjälp av kondensorn, många små rör som kyls av havsvatten. Ångan som nu blivit vätska återförs till ånggeneratoren för att förångas igen^[2]. Både primärsystemet och sekundärsystemet är slutna system och kommer aldrig i kontakt med varandra eller med havsvattnet^{[2][5]}.

Skillnaden mellan en tryckvatten- och en kokvattenreaktor är att trycket är lägre i reaktorn vilket gör att vattnet kokas och det bildas ånga som leds direkt till turbinen. Det finns alltså endast ett system men annars fungerar det på samma sätt med turbiner, generator och kondensor^[20].

1.4.2 Ånggeneratoren

Ånggenerators uppgift är att föra bort den värme som produceras i reaktorn, primärsidan. Värmen förs bort genom att vattnet på sekundärsidan kokar och därmed bildar ånga och förs sedan vidare till turbinerna.^[3] Det finns två olika sorters av ånggeneratorer på Ringhals, med två huvudsakliga skillnader. Den första är att det finns en vertikal skiljevägg, som stäcker sig från botten till tubplattan på några, och det andra är att de har olika stödplåtar. Utseendet hos en ÅG med skiljevägg ser ut som följande^[4]. Reaktorvattnet leds igenom ånggenerators uttubspaket, kommer in och leds ut via rör i den helvklotformade bottendelen av ånggeneratoren. Bottendelen är indelad i inlopps och utloppskammare med enskiljevägg. Matarvatten leds in i ånggeneratoren via en stuts och fördelas i en matarvattenring ner i fallspalten. Matarvatten rinner ner i förvärmningszonen och vidare till kokningszonen där det bildas ånga.^[14] Den ånga som genereras leds uppåt genom ångseparatorer och fuktavskiljare, där torr ånga (fukthalt mindre än 0,1%) förs vidare till ångutloppet och vätska återförs ner till matarvattnet. Ångflödet är upp till 587 kg/s och värmeöverföringsytan är mellan 5000 och 7000 m². En ånggenerator överför en termisk effekt på ca 880 MW.^{[2][10]} Se exempel bild Figur 2.



Figur 2: En principskiss över ånggeneratoren på Ringhals.

2. Teori

I följande kapitel behandlas teorin bakom uppkomsten av slam/avlagring och föroreningar i ånggeneratorer, en utförlig beskrivning av analysmetoderna med röntgenfluorescens (XRF) och svepelektronmikroskop (SEM).

2.1 Uppkomsten av slambildning och föroreningar i ånggeneratorer

2.1.1 Uppkomsten av slam/avlagring

Även om miljön i Ånggeneratoren (ÅG) är väldigt ren så kan man hitta beläggning på kritiska ställen som kan ha en stor inverkan på tubernas nedbrytningshastighet och värmeöverföring.

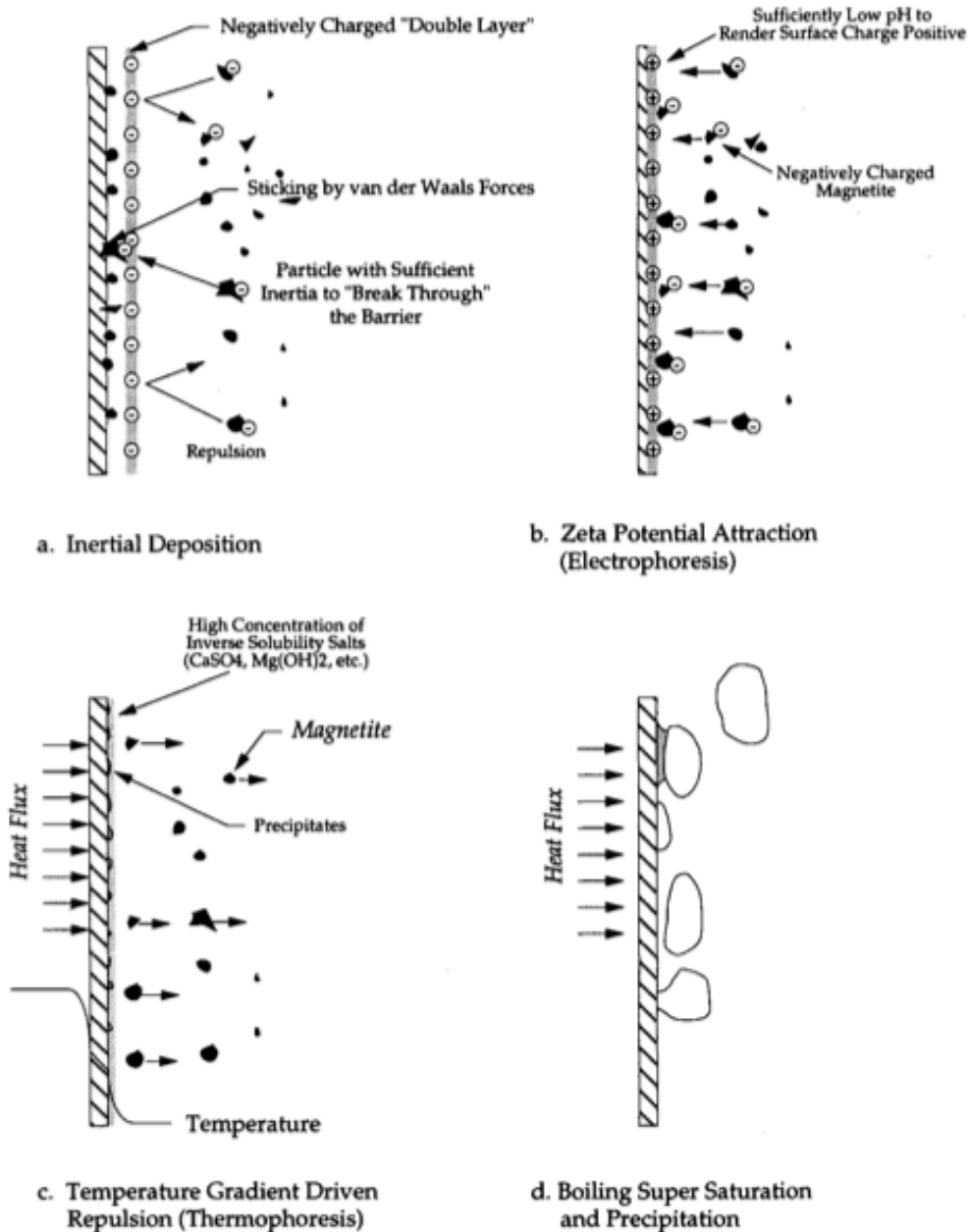
Orsaken till korrosion kommer från en kemisk process som innefattar kristallisering/utfällning av en lösning eller från en fysikalisk process som uppstår på grund av partiklars vidhäftningsförmåga till en yta.

Oberoende av om beläggningen är kemisk eller fysikalisk så sker den i följande steg inkubering, inledande period, tillväxtperiod, tillväxtbegränsande fas och spjälkning och återanvändning.

Inkuberingsperioden: Infaller när konstruktionsmaterialet är tillverkat men ännu inte satt i drift vilket tillåter att en passiv film bildas. Metallen reagerar med luften och bildar ett oxidlager, en skyddande film, som skyddar mot ytterligare oxidation, ytterligare nedbrytning av materialet.

Inledande period: Ämnen som kommer in i ånggeneratorer kan vara kemiska tillsatser (som används vid kontroll av system), gasformiga, joniska eller lösliga kemiska föroreningar. Väl inne i ånggeneratoren är partiklarna, eventuellt med hjälp av andra föroreningar, fria att bilda skikt på rören. Skiktbildningen sker enligt en av följande processer: Tröghetsavsättning, Zetapotentialattraktion (elektrofores), temperaturgradientdriven repulsion (termofores) och upphettad övermättnad och utfällning, se figur 3.

Tröghetsavsättning: En fysisk process där de små partiklarna som finns i vattnet fästs vid rörets yta på grund av van der Waalskrafter. Oxidens sammansättning på tuberna är en blandning mellan metallerna nickel och krom och bildar en negativ laddad yta vilket attraherar OH-grupper till den oxiderade ytan.^{[14][16][17]}



Figur 3: En bild som visar hur korrosionsprodukter fäster på rören i en ånggenerator. Här visas fyra av de processer som bidrar till slam bildning. a) Tröghetsavsättning b) Zetapotentialattraktion (elektrofores) c) temperaturgradientdriven repulsion (termofores) d) upphettad övermättnad och utfällning.^[14]

Zetapotentialattraktion: Är en så kallad elektrofores och detta steg behandlar små partiklar som har kommit in i ånggeneratoren med matarvattnet och utvecklar en yta som därefter styr partiklarnas beteende i ånggeneratoren. Modellen förutsätter att ytan av partikeln blir täckt av ett tätt vidhäftande lager av joniska säten på grund av yt- eller dehydrering. Det laddade moln som utvecklas kring partikeln lockar sedan joner av motsatt laddning så att elektroneutralitet uppnås. Dessa motsatt laddade joner kan vara föroreningsjoner som Cl^- eller SO_4^{2-} , men mest troligt är att det är hydroxider (OH^-) eller hydroniumjoner (H_3O^+). Det finns två olika sätt som partiklarna kan bete sig. Den första är en transport av partiklar till en vägg på grund av de inre krafter, virvlar, turbulens och/eller diffusion som uppstår inne i tuberna. Den andra är att partiklar kan sätta sig fast på grund av elektrostatiske krafter, som följs av vidhäftning av van der Waalskraft eller vidhäftning av partikeln om den kan övervinna de repulsiva elektrostatiske krafterna, i detta fall där Zetapotentialen från rören är motsatta till partiklarnas.

Termofores: En process där partiklar diffundera mot en varm yta på grund av påverkan av en temperaturgradient. Termofores är en viktig process vid massöverföringssituationer, men det är inte helt klart hur mycket den påverkar ånggeneratorer.

Upphettad övermättnad och utfällning: Kokning vid tubväggen har flera potentiella roller vid bildning av deponeringsskikt.

Tillväxtperiod: Efter inledningen av skiktbildningen, påbörjas en period som kallas tillväxtperiod, den är indelad i sju olika steg som kan ske parallellt. Cirkulation av partiklar, partikelinfästning och -inblandning, porbildning, skalmogning, utfällning av bindande ämnen och metallisk koppararter, skikt fungerar som ett katalytiskt reaktionssystem och skikt som har plats för gömställen.

Tillväxtbegränsande fas: På många kraftverk så har man sett att tillväxten av skiktet avstannat vid en tjocklek på 0,00508-0,00762 cm, undantag finns. Det är däremot oklart vad som

påverkar begränsningen men det är troligen en form av mekaniskskrubbing, en påverkan av den termiska cirkulationen.

Spjälkning och återanvändning: Från tuberna avflagas partier som sedan sätter sig på tubplattan och på stödplåtarna. Det är detta vi kallar slam och det bildar med tiden slamkakan. Den andelen som losnar från , kan åter sätta sig och binda till ett nytt skikt, på ett annat ställe.
[14]

2.1.2 Ämnen som kan vara skadliga för ånggeneratorer

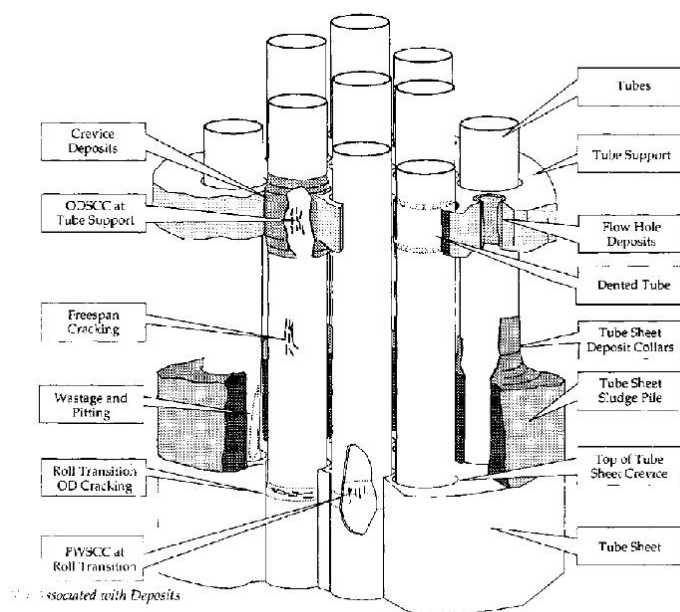
Nästan 90 % av all avlagring som analyserats har visat sig vara korrosionsprodukter, närmare bestämt magnetit, vilket inte alls är förvånande eftersom matarvatten-, dränage- och kondensorsystemen är tillverkade av kolstål, vilket till största delen innehåller järn. Ämnen som kan vara skadliga för ÅG är först och främst järnoxider(järn), nickel, koppar, kisel, aluminium, bly och svavel.^[14] I prover som analyserats från Almaraz 1, ett kärnkraftverk i Madrid, har det visat sig att 63-65 % Fe; 1,2-1,6 % Mn 0,5-0,9 % Cr, Ni, Si; 0,1-0,3 % Cu, Al och < 0,1 % Ca, Ti, Zn, Co och P. Orsaken till föroreningar och korrosionsprodukter som hittas i ånggeneratorer varierar från anläggning till anläggning, vilket medför att karakteriseringen ser olika ut på olika anläggningar.^[15]

Järn, framför allt magnetit, har inte någon större påverkan på rören förutom att minska värmeledningsförmågan. Däremot kan magnetit binda in bland annat nickel och koppar. Bly och svavel har däremot förmåga för att framkalla korrosion, då de har iakttagits nära sprickor.

[14]

2.1.3 Hur skadas ånggeneratorer av farliga ämnen

Inte mindre än på 14 olika ställen i visa ånggeneratorer har man hittat kritiska punkter med beläggning, se figur 4. Prestationsförmåga och redbarheten i ånggeneratorer kan äventyras av dessa skikt/avlagringar, driftsfrågor har sammankopplats med ansamling av korrosionsprodukt. Det har bland annat visat sig att värmeöverföring över tuberna från primär till sekundär sidan har blivit försämrad, vätskeflödesblockeringar, på grund av beläggning. Vilket kan medföra att effekten blir sämre och det i sin tur att kraftverk kan förlora stora inkomster. En annan oönskad effekt av avlagringar är att de kan öka tryckfallet genom tuberna och därmed minska cirkulationsförhållandet.^{[14][16]}



Figur 4: En översikt över 14 kritiska ställen på en ånggenerator där slam/korrosion kan ansamlas och göra skada.^[14]

2.1.4 Skydd mot korrosion och avlagringar i Ånggeneratoren (ÅG)

Kemisk rengöring är den mest effektiva borttagningen av avlagringar, men är också en av de mest kostsamma, bland annat på grund av de farliga ämnen som uppkommer och som måste behandlas, föras bort och eventuellt lagras.^[14]

För att förhindra korrosion och ha en god vattenkemi, dvs. låga halter av oönskade ämnen, i ånggeneratoren har man några system och hjälpmedel som används för att bibehålla detta.

Bottenblåsning: Ett system som upprätthåller en god vattenkemi i ånggeneratoren. Föroreningarna från matarvattnet följer inte med ångan och koncentreras därmed i generatoren. Med hjälp av bottenblåsningssystemet så förs dessa bort.

Sludge lancing: Bottenblåsningen är inte alltid tillräckligt och det krävs en s.k. sludge lancing eller slamsugning som innebär att avjoniserat vatten sprutas in under högtryck, vilket gör att slammet splittras och lossnar. Efter detta körs vattnet genom filter och jonbytare för att fånga det slam som lossnat. Detta utförs vart tredje år och ca 1-2 kg torrtslam utvinns från varje ånggenerator.

Konservering: Om ånggeneratoren får stå stilla under längre stopp, finns det risk att stillastående korrosion uppkommer. Detta förhindras genom att man konserverar generatoren med hydrazin och ammoniak. Blandningen leder till ett högt pH-värde vilket minimerar korrosionsangreppen. Vid konservering används hjälpsystemet wet lay up.

Wet lay up: Ett system som cirkulerar vattnet i ånggeneratoren under stopp för att bilda en homogen blandning av konserveringsämnena.

Fukthaltsmätning: Det är viktigt att ångan är mättad när den förs vidare till turbinen då den annars kan ge upphov till erosionsskador. Med hjälp av Na-24 kan man mäta fuktigheten då den binder till vätskedroppar.^[11]

De ånggeneratorer som har stödplåtar med cirkelformade tubgenomföringar har fått större problem med växande korrosion än den nyare modellen av plåtar med mer rektangulär form. En del ånggeneratorer är utformade med särskilda mekaniska funktioner som minskar effekten från slamhögarna på flödet.^[14]

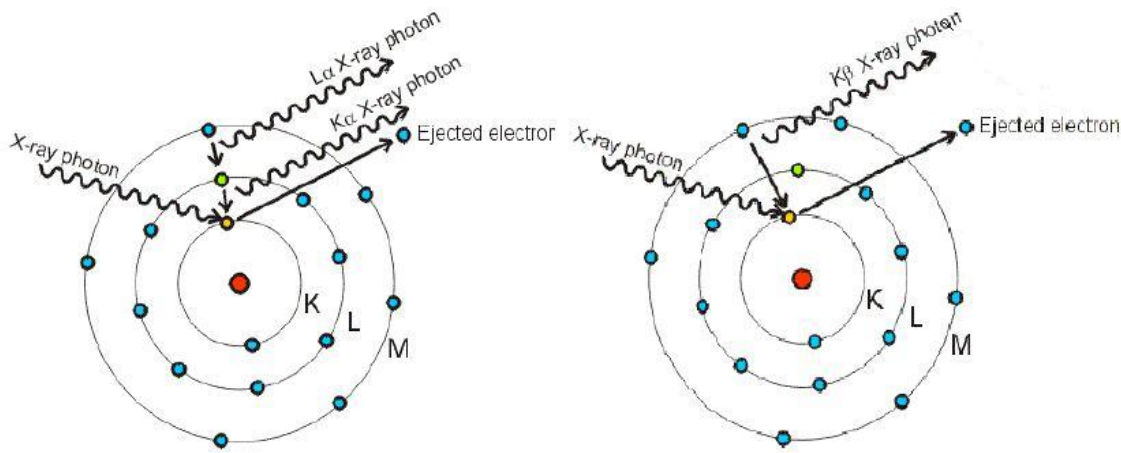
2.2 XRF – Röntgenfluorescens

Det finns två tillvägagångssätt att analysera innehållet i ett prov, kvantitativt eller kvalitativt, där kvantitativanalys syftar till att bestämma halten av ett visst ämne i ett prov och kvalitativanalys syftar till vilka ämnen som ett prov innehåller. Vilket sätt som skall användas bestäms av vad resultatet skall användas till, då de båda ger olika information. Det finns mängder av olika analysmetoder, och metodvalet avgörs av provets utseende och/eller om det får förstöras eller skadas. En vanlig metod är elementär analys, en slags kvalitativ analys, där man använder sig av olika typer av spektroskopi, elektromagnetisk strålning av olika våglängder, för att se vilket/vilka grundämnen som finns i ett prov. Då alla atomer har olika energinivåer kan man se skillnad i beteende när man skickar elektromagnetisk strålning på dem. Röntgenstrålning, en typ av joniserad elektromagnetisk strålning, har en kort våglängd och en hög energi som kan påverka elektronerna i en atom. Elektronerna i atomerna är uppdelade i kvanttillstånd eller orbitaler (elektronmoln), enkelt förklarat som olika elektronskal. Uppbyggnaden av en atom ser ut på följande sätt, en kärna innehållande protoner och neutroner där elektroner cirkulerar i s.k. skal kring atomkärnan vilka är namngivna K, L, M, N där K ligger närmast kärnan. Skalen kallas även för energinivåer, alla ämnen som ligger i samma rad i periodiska systemet har samma antal energinivåer med elektroner. Elektronerna är olika starkt bundna till atomen i sina olika skal.^[13]

Hur elektronerna är fördelade i de olika skalen kallas elektronkonfiguration och styr dess kemiska och fysikaliska egenskaper. Det finns fyra kvanttal och det första beskriver elektronens avstånd från kärnan, och är det kvanttal som bestämmer elektronens energi vilket

även motsvarar det så kallade skalet. De andra beskriver elektronens rörelsemängdsmoment (orbitalens form), det magnetiska momentet (elektronens magnetism) och elektronernas spinn, vilka inte har så stor betydelse för röntgenstrålningen.^[12]

Elektroner kan flytta sig mellan olika elektronskal men detta kräver energiändring. Om energi tillförs till en atom kan elektronerna förflytta sig till ett högre skal, och flyttar då ifrån sitt grundtillstånd. Detta kallas att elektroner exciteras och innebär att elektronen hamnar i ett instabilt läge och avger energi genom att sända ut en ljuspartikel(foton), när den återgår till sitt grundtillstånd. Om en atom utsätts för energirik strålning kan tre olika saker inträffa: absorption, emission eller fluorescens. Absorption innebär att energi tas upp och en elektron kan då exciteras till ett högre skal. Elektronen går omedelbart tillbaka till sitt grundtillstånd och skickar ut en foton. Oftast gäller att en del av strålningen absorberas och andra delar reflekteras, fördelningen mellan absorption och reflektion beror på fotonernas våglängd. Emission innebär att elektronen redan upptagit energi från värme, eller sammanstötning med partiklar och kan därigenom frigöra en annan foton, liknande den första. Fluorescens innebär att en elektron har absorberat strålning och exciteras upp på en högre energinivå och energi överskottet omvandlats till termisk energi(värme), elektronen återgår omedelbart till grundtillståndet och avger energin i form av en foton, för det mesta med en längre våglängd, mindre energi, än den ingående strålningen.^[12]



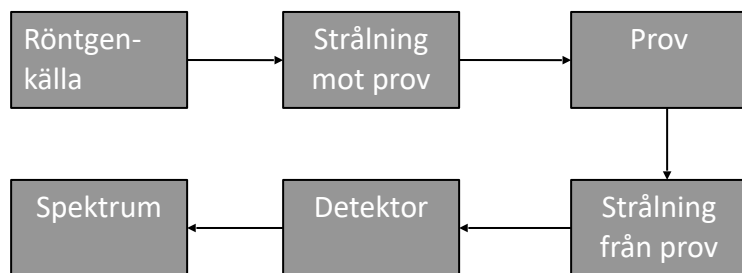
Figur 5: Siegbahnnotationen, där α och β förklarar hur långt elektronen förflyttat ett steg (α) eller två steg (β) och namnet på skallet den förflyttar sig till.^[24]

Röntgenstrålning har förmågan att slå ut elektroner som strålningen möter. När elektroner från det inre skalet slås ut, ersätts de med elektroner från de yttre skalerna. När de yttre elektronerna förflyttar sig avger de i form av strålning den energi, som är skillnaden mellan de två olika skalerna. Varje grundämne har en unik energi för dessa övergångar.^[13]

De olika övergångarna namnges efter Siegbahnnotationen, med namnet på det skal elektronen placerar sig i och hur långt(många skal) den flyttar. Om elektronen flyttar in ett skal kallas detta α och flyttar den in två skal kallas detta för β , se figur 5.

Vid röntgenstrålning finns det fyra olika scenarion som kan inträffa då strålningen träffar ett ämne: Röntgenfotonen passerar rakt igenom ämnet utan att något händer, röntgenfotonen absorberas och eventuellt överbliven energi går ut på andra sidan, röntgenfotonen slår ut elektroner enligt texten ovan eller röntgenfotonen reflekteras tillbaka (på olika skal och vinkel beroende på ämne) och strålas ut igen.

De olika scenarierna används för olika metoder som bygger på röntgenstrålning, men den som används i röntgenfluorescens är då man slår ut en elektron och får en sekundär strålning som sedan kan avläsa via en detektor.^[12]



Figur 6: En grundläggande bild för hur metoden XRF från röntgenkälla till ett spektrum, som sen visas på tillhörande dator.

Röntgenfluorescens, XRF, finns i två olika typer: våglängd- eller energidispersiv XRF. Den generella metoden innebär att man med hjälp av en röntgenkälla kan bestråla ett prov vilket exciterar elektronerna som därefter skickar ut en sekundär strålning som kan tas upp av en detektor. Ibland används en kollimator som hjälper stålarna att blir parallella. Detektorn kan vara en våglängdsdetektor som använder en analyskristall för att fördela strålningens olika våglängder eller en detektor som mäter energi på varje enskild fluorescerad foton, en particle charge detektor (PCD).^{[12][9]} En grundläggande figur för metoden XRF, se figur 6.

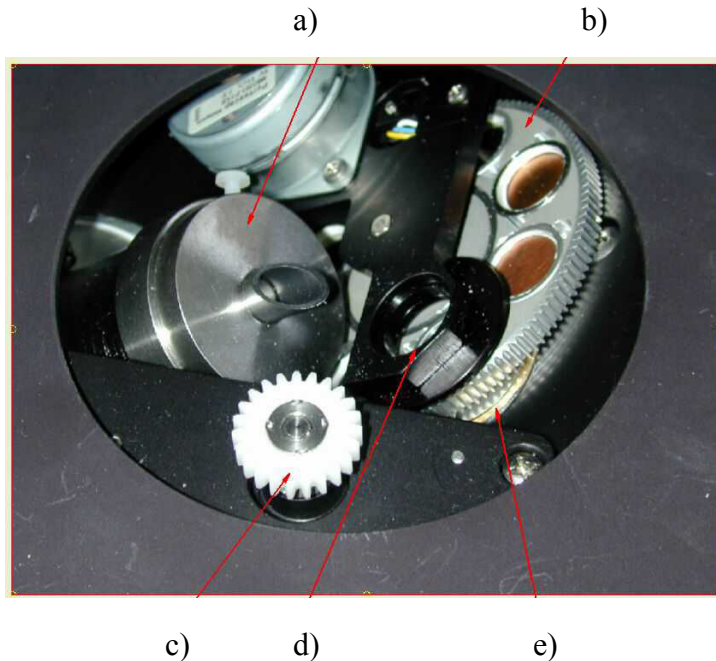


Bild 1: Ett foto av de väsentliga delarna i ett XRF-instrument, a) PCD (detektor) med berylliumfönster, b) hjul med 8 olika filter, c) spinner (del av provväxlare), d) kollimator som gör att strålarna blir parallella, e) röntgenrör med berylliumfönster.^[8]

Mätinstrumentet som användes för röntgenfluorescensanalys var en energidispersiv XRF (ED-XRF) med namnet EDXRF ARL Quant X, som med hjälp av en kollimator använder ett röntgenrör, med ett berylliumfönster för att bestråla ett prov. För att kunna karakterisera provet tas energierna upp av en PCD utrustad med ett Si(li)-kristall. Det finns åtta olika filter som hjälper till att få en så bra karakterisering som möjligt för de olika detekterade ämnena, se bild 2 och tabell 1. Bild 1 är ett foto som visar de väsentliga delarna på XRF-instrumentet.^{[7][8]}

Det finns ett program kopplat till instrumentet kallat UniQuant som samkör de olika filtrera så att ett prov kan analyseras med avseende på olika ämnen.^{[23][25]}

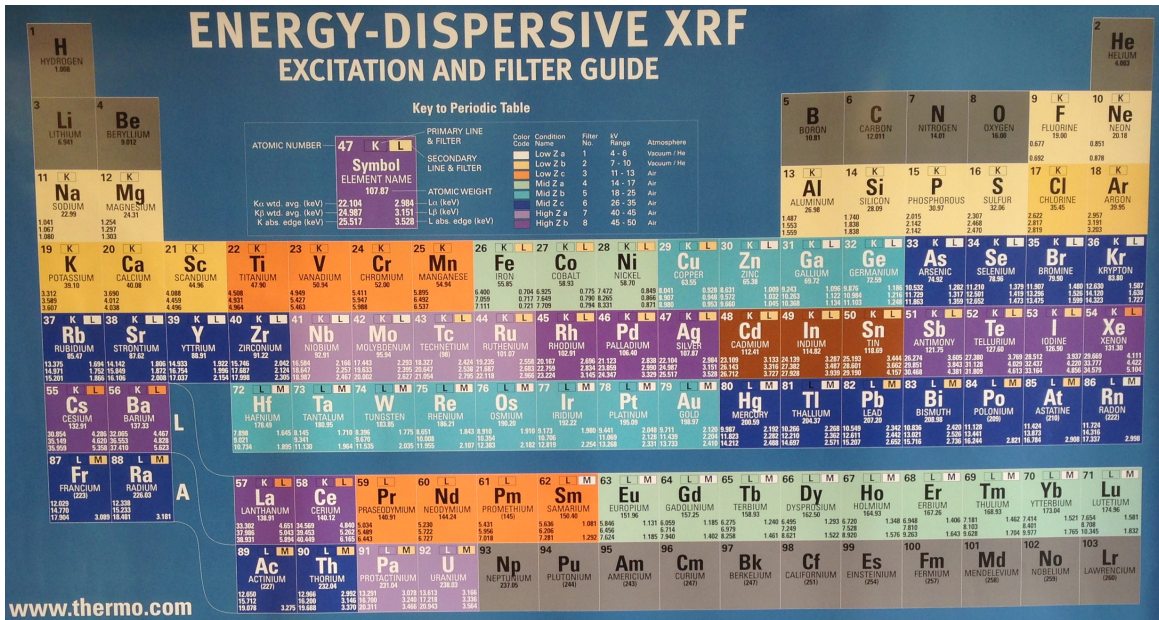


Bild 2: En översiktsbild för att lätta kunna välja rätt filter detektering av just det önskade ämnet.

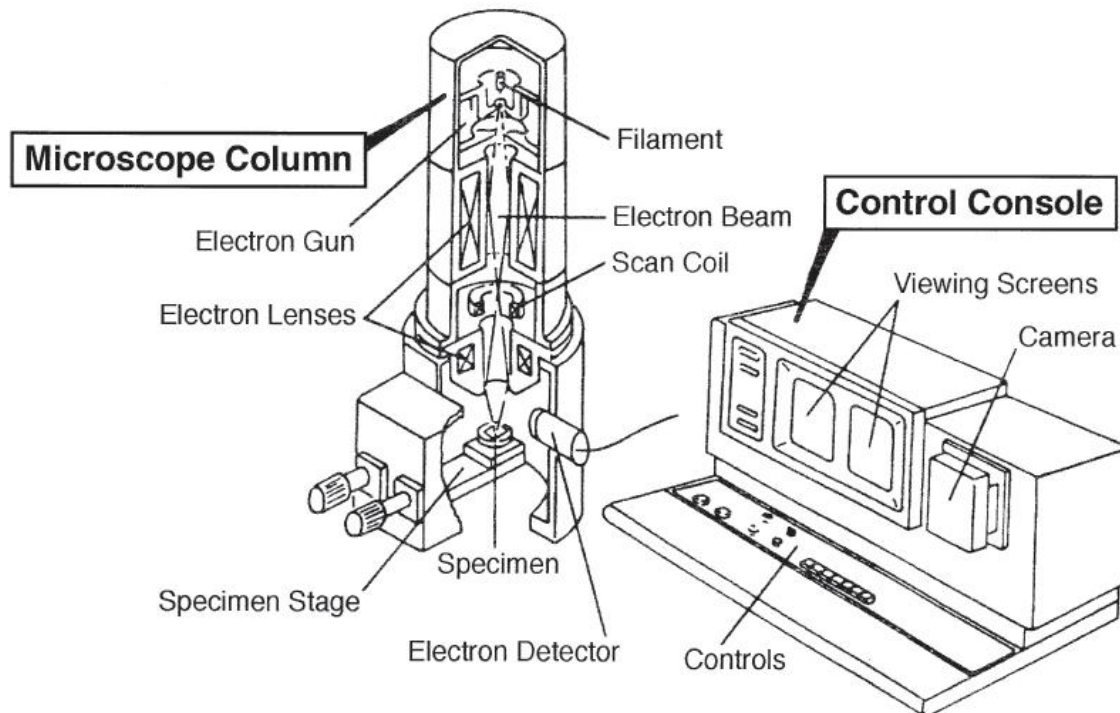
Tabell 1: En tabell över de filtertyper som finns i ett XRF-instrument.

Filternr	Filtertyp	Filternamn	Färgkod
1	Inget filter	Low Z a	[Yellow]
2	Cellulosa	Low Z b	[Light Green]
3	Aluminium	Low Z c	[Orange]
4	Palladium (tunn)	Mid Z a	[Light Blue]
5	Palladium (mellan)	Mid Z b	[Medium Blue]
6	Palladium (tjock)	Mid Z c	[Dark Blue]
7	Koppar (tunn)	High Z a	[Pink]
8	Koppar (tjock)	High Z b	[Purple]

2.3 SEM – svepelektronmikroskop

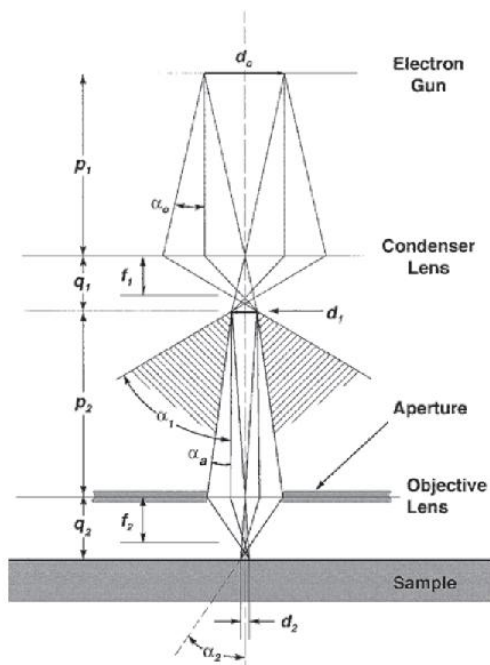
SEM, är en typ av elektronmikroskop som skapar bilder av föremål genom att avsöka det med hjälp av elektroner som integrerar med atomerna i provet, vilket sänder tillbaka signaler om provets morfologi^[22].

SEM instrumentet består av två delar: en elektronkolonn och en kontrollkonsol, se figur 7. Kolonnen består av en elektronkanon (wolframkanon) och minst två linser som påverkar elektronstrålens väg ner till provet. Kontrollkonsolen består av bildskärmar och reglage och ett tangentbord som kan användas för att styra elektronstrålen.



Figur 7: En sammanfattningsbild av ett svepelektron mikroskop instrument, där elektronkolonn och kontrollkonsol är de två huvuddelarna. Även de viktigaste delarna som elektronkanon, elektronlinser och detektor är utmärkta^[21].

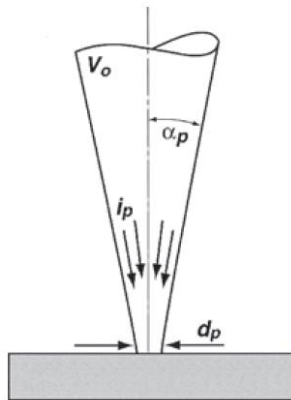
Elektronstrålen går igenom kolonnen och den sista linsen i provet, där den interagerar med provet till ett djup av cirka 1 μm . Strålens diameter har en punktstorlek på minde än 10 nm (100) \AA , som fått tillräckligt med ström för att skicka ut signaler till att återskapa en bild på skärmen. Elektronlinser används för att minska elektronstrålens diameter. I ett SEM instrument används elektromagnetiska linser eftersom de ger minst avvikelser. När elektronerna transporterats, se hur i figur 8, genom kolonnen ner till provet som sedan sänder tillbaka signaler behöver dessa fångas upp. Det finns många olika sorters signaler som kan tas upp ifrån ett prov och de mest använda vid SEM är secondary electrons (SE) och backscattered (BSE) signaler. Detektorsystemet omvandlar signalerna till punkter med olika ljushet som sedan kan ses på skärmarna som bilder.^[21]



Figur 8: Elektronstrålens väg inuti elektronkolonnen, från elektronkanon till prov, där man ser hur den går genom olika linser innan den når provet^[22].

För att få en riktigt bra bild med ett SEM-instrument är det följande fyra parametrar som påverkar mest: elektronstrålens storlek d_p , elektronstrålens ström i_p , elektronstrålens

konvergensvinkel α_p och strålens accelererande spänning V_0 , se figur 9. För att få bästa upplösning måste, d_p , vara så litet som möjligt samtidigt som den måste ha tillräckligt med ström, i_p , för att kunna framställa signaler till en synlig bild. Det bästa fokuseringsdjup fås när konvergensvinkel, α_p , är liten, det vill säga när stålens diameter endast ändras lite över ett längre vertikalt avstånd, så att ytans egenskaper på olika höjder kan vara i fokus samtidigt. Vid låg accelererande spänning, V_0 , begränsas stålens samverkan med provet till en yta väldigt nära, vilket leder till en mycket detaljerad yta på nära håll, men kan leda till en sämre bildupplösning.^[21]



Figur 9: De fyra parametrar som påverkar avbildningen mest, elektronstrålens storlek d_p , elektronstrålens ström i_p , elektronstrålens konvergensvinkel α_p och strålens accelererande spänning V_0 ^[21].

Det instrument som användes var ett svepelektronmikroskop kallat Zeiss Supra 40VP med fältemissionkanon (FEG), GEMINI elektronoptikkolonn, oljefritt vakuumsystem och kördes i driftläget variabelt tryck (VP). Mikroskopet var utrustat med både SE och BSE men även en energidispersiv röntgenspektroskopisk detektor(EDS). FEG innebär att man kan köra lågspänning eftersom kanonen kan producera hög elektronjustyrka och liten stråle även vid låg accelererande spänning.^[21]

3. Metod

I följande kapitel beskrivs litteraturstudien och utförandet av de tre olika analyserna XRF, SEM och ICP.

3.1 Litteraturstudie

Det studerade materialet var till största delen rapporter från The Electric Power Research Institute (EPRI), som behandlar uppkomsten av avlagringar och korrosions produkter på ånggeneratorer men även rapporter från andra kärnkraftsverk som behandlar karakterisering av slam i ånggeneratorer. Litteraturstudien har även inkluderat att hitta information kring de analysmetoder som använts, XRF, SEM och för att få en allmän förståelse hur ett kärnkraftverk fungerar.

3.2 Provberedning inför analys med XRF, SEM och ICP

Provuttagning har gjorts av personal vid slamsugning, på Reaktor 2 år 2012, på Reaktor 3 år 2013 och Reaktor 4 år 2012. Därefter har slammet torkats, fördelats och märkts i servoburkar, se bild 3. Innehållet i de tre olika slamblandningarna såg olika ut och innehöll allt från dammpartiklar till flagor upp till 1,5 x 0,5 cm stora.



Bild 3: Uppsamlat slam som torkats och fördelats i servoburkar. a) slam från R2 b) slam från R4 c) slam från R3.

För att enklare kunna analysera vad de olika proverna innehåller separerades proverna med hjälp av skitar i olika storlekar 0,5; 1,0 och 5,0 mm. Prov från R3 separerades inte då provet endast bestod av pulver och damm. Prover från R2 och R4 sorterades därefter i storleksordning till fyra olika prover vardera, se bild 4.

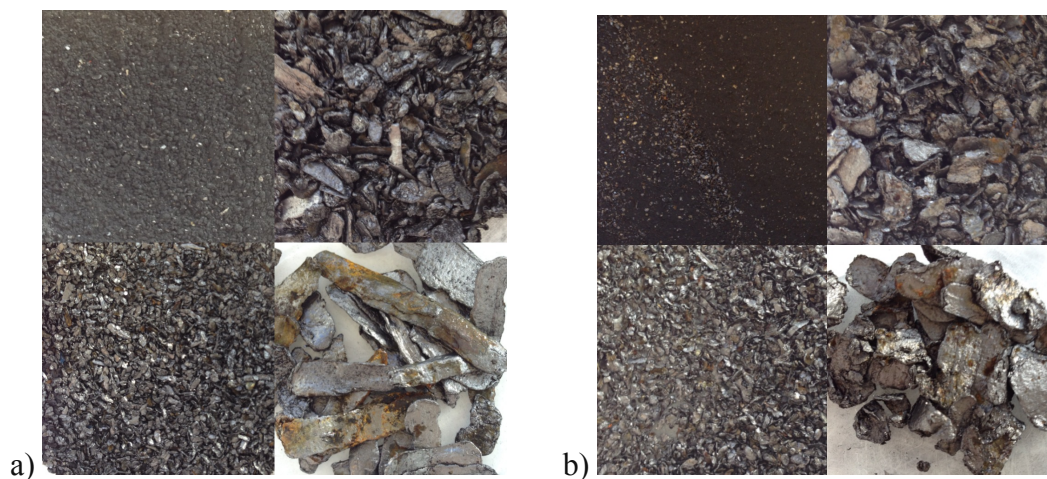


Bild 4: Bilderna visar de olika lager som slammet delades in i efter separation med hjälp av olika storlekar på siktar. a) provet från R2 efter separation b) provet från R4 efter separation.

3.3 Magnetttest

För att göra en snabb bedömning om metall finns i provet användes en stark magnet, som fördes till servoburken, för att se om slammet påverkades.

3.4 Analys av slam med hjälp av ICP-OES

För att kunna köra prover med hjälp av ICP-OES behöver proverna vara upplösta, d.v.s. att det inte får vara några fasta partiklar.^{[18][19]}

Upplösningen gjordes av Susan Grassl, kemiingenjör på avd RDC1, och går till på så sätt att en liten mängd slam läggs i ett provrör och kungsvatten (Salpetersyra, HNO_3 65 % och Saltsyra, HCl 37 %) tillförs som lösningsmedel. Provet körs i en mikro, Milestone Start D, som har ett

slutet mikrovågssystem som genererar pulserande mikrovågor och körs i ca 60 min på 300°C. Därefter sker ytterligare provberedning för att köra analyserna på ICP instrumentet, vilken inte redovisas i denna rapport. En tabell över prover för analys med ICP-OES finns i tabell 3, där namn, nr och en kortbeskrivning av provet ges.

3.5 Analys av slam med hjälp av SEM

Analysen på SEM utfördes av Stjepan Jagunic, utvecklingsingenjör inom strukturell integritet och instrumentansvarig för mikroskopet, eftersom instrumentet kräver både utbildning och träning för att kunna utföra analysen på bästa sätt.

Analysen går till på så sätt att man placerar en liten mängd av provet längs ner i elektronkolonnen, och med hjälp av mikroskopets kontrollpanel zoomar in på det område som valts för analys. Till sin hjälp har man förinställda program som analyserar provet på det sätt man önskar. Man kan välja att analysera en punkt, ett område eller hela provet, och man kan även bestämma vilken sorts stålar som skall detekteras för att enkelt kunna se vad som finns i provet. En tabell över prover för analys med SEM finns i tabell 2, där namn, nr och en kortbeskrivning av provet ges.

Tabell 3: En tabell över prover för analys med XRF med nummer, namn och en kortbeskrivning av provet.

Provnr	Provnamn	Beskrivning av prov
1	R2 12-1 a (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, bitar
2	R2 12-1 b	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, bitar
3	R2 12-1 b (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, bitar
4	R2 12-2 (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, grovt pulver
5	R2 12-2 (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, grovt pulver
6	R2 12-3 (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, pulver

7	R2 12-3 (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, pulver
8	R3 13-1 a (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 3, uttaget år -13, pulver
9	R3 13-1 a (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 3, uttaget år -13, pulver
10	R3 13-1 b (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 3, uttaget år -13, pulver
11	R3 13-1 c (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 3, uttaget år -13, pulver
12	R4 12-1 (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, bitar
13	R4 12-1 (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, bitar
14	R4 12-2 (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, grovt pulver
15	R4 12-2 (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, grovt pulver
16	R4 12-2 (spectrum 3)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, grovt pulver
17	R4 12-3 a (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, pulver
18	R4 12-3 a (spectrum 2)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, pulver
19	R4 12-3 a (spectrum 3)	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, pulver
20	R2 12-4 a	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, fint pulver
21	R2 12-4 b (spectrum 1)	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, fint pulver

3.6 Analys av slam med hjälp av XRF

Analysen på XRF-instrumentet går till enligt följande. Provet läggs i en liten kopp som täcks med en speciell plastfilm som genomstrålas utan större interferens, se bild 4. Provet placeras i instrumentet och med hjälp av tillhörande dator kan analys med de olika filtren köras. Utförlig beskrivning av datorhantering kan läsas i tillhörande metodinstruktion, RDC3 Instrumentanvisning för EDXRF ARL Quant'X, se bilaga 3. En tabell över prover för analys med XRF finns i tabell 3, där namn, nr och en kortbeskrivning av provet ges.



Bild 4: På bilden ser man två provkoppar från XRF analysen med slamprover i, man ser även att de är täckta med en plast så att provet går att genomstrålas utan större interferens.

Tabell 3: En tabell över prover för analys med XRF med nummer, namn och en kortbeskrivning av provet, samtliga prover är samma för ICP-OES analys.

Provnr	Provnamn	Beskrivning av prov
1	R2 12-1	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, bitar
2	R2 12-2	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, grovt pulver
3	R2 12-3	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, pulver
4	R2 12-4	Prov från Ringhals reaktor 2, uttaget år -12, fint pulver
5	R3 13-1	Prov från Ringhals reaktor 3, uttaget år -13, pulver
6	R4 12-1	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, bitar
7	R4 12-2	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, grovt pulver
8	R4 12-3	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, pulver
9	R4 12-4	Prov från Ringhals reaktor 4, uttaget år -12, fint pulver

4. Resultat

Följande kapitel sammanfattar resultaten från magnettestet och karakteriseringen av slammet med hjälp av analysmetoderna svepelektronmikroskopi och röntgenfluorescens. Alla specifika resultat finns att hitta i bilaga 1 och bilaga 2.

4.1 Magnettest

Magnettestet visade att det finare pulvret var mer magnetisk laddat än de större bitarna, även om även de större bitarna visade lite påverkan av magneten. Detta tyder på att det finare slammet/materialet innehåller mer metaller än de större bitarna, då det är metallerna som gör ett ämne magnetiskt.

4.2 Karakterisering av slam med SEM

Resultatet från en SEM körning lagras i den datorn som är kopplad till SEM instrumentet. Där kan man sedan gå in och få fram data på det sätt man önskar t.ex. tabeller, grafer och bilder. I detta avsnitt redovisas en sammanfattning av de olika detekterade ämnena från analysen och ett exempel på hur resultat kan redovisas. Samtliga resultat från SEM analysen är bifogade i bilaga 1.

4.2.1 sammanfattning av resultat från SEM analysen

Tabell 4: En sammanfattande tabell över de detekterade ämnena från SEM analysen.

Provnr	Namn	Detekterade ämnen
1	R2 12-1 a (spectrum 2)	C, O, Fe
2	R2 12-1 b	C, O, Fe
3	R2 12-1 b (spectrum 2)	C, O, Mn, Fe, Cu, Zn, Dy
4	R2 12-2 (spectrum 1)	C,O, Fe, Zn, Dy
5	R2 12-2 (spectrum 2)	C, O, Mn, Fe, Cu, Dy

6	R2 12-3 (spectrum 1)	C, O, Si, Fe, Cu , Dy
7	R2 12-3 (spectrum 2)	C, O, Cl, Cr, Fe, Ni, Cu , Zn
8	R3 13-1 a (spectrum 1)	C, O, Si, Mn, Fe, Cu
9	R3 13-1 a (spectrum 2)	C, O, Fe, Ni
10	R3 13-1 b (spectrum 1)	C, O, Fe
11	R3 13-1 c (spectrum 1)	C, O, Cl, Mn, Fe, Zn
12	R4 12-1 (spectrum 1)	C, O, Si, Mn, Fe, Ni, Cu , Zn, Ta
13	R4 12-1 (spectrum 2)	C, O, Si, Mn, Fe, Ni, Cu
14	R4 12-2 (spectrum 1)	C, O, Al, Si, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Zn
15	R4 12-2 (spectrum 2)	C, O, Si, S, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn
16	R4 12-2 (spectrum 3)	C, O, Si, Fe, Cu
17	R4 12-3 a (spectrum 1)	C, O, Si, Fe, Cu
18	R4 12-3 a (spectrum 2)	C, O, Mg, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br
19	R4 12-3 a (spectrum 3)	C, O, Si, Cr, Fe, Ni, Cu
20	R2 12-4 a	C, O, Na, Al, S, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn
21	R2 12-4 b (spectrum 1)	C, O, Si, S, Fe, Ni

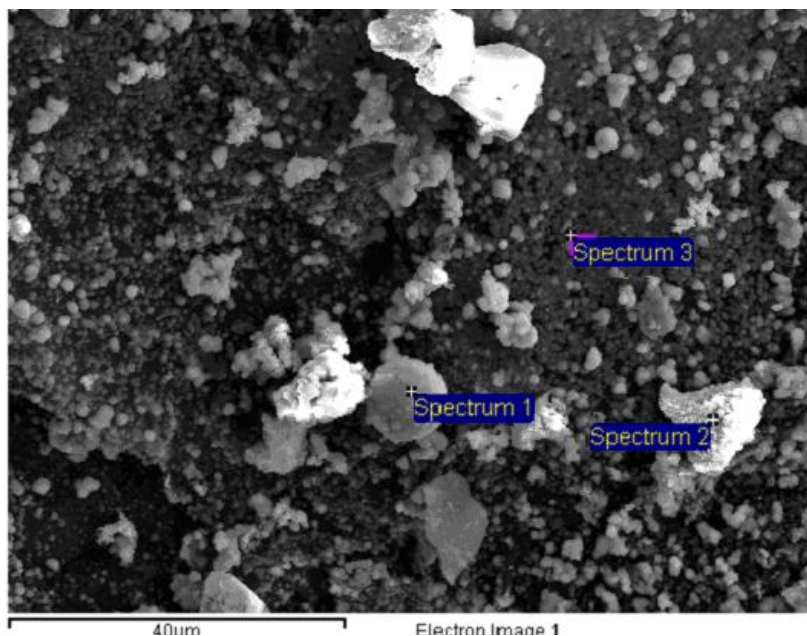
I tabell 4 kan man se en sammanfattning av resultatet från analysen, där man tydligt ser att det finns järn (Fe) och koppar (Cu) i de flesta proverna men även svavel (S) och aluminium (Al) i några. Den stora mängden kol (C) som detekteras beror på att koltejp användes för att fästa proverna vid analysen. Tabell 5 sammanfattar vad de olika blocken innehåller för ämnen för att kunna jämföra skillnader.

Tabell 5: Sammanfattning av de olika ämnena som finns i ÅG på de olika blocken.

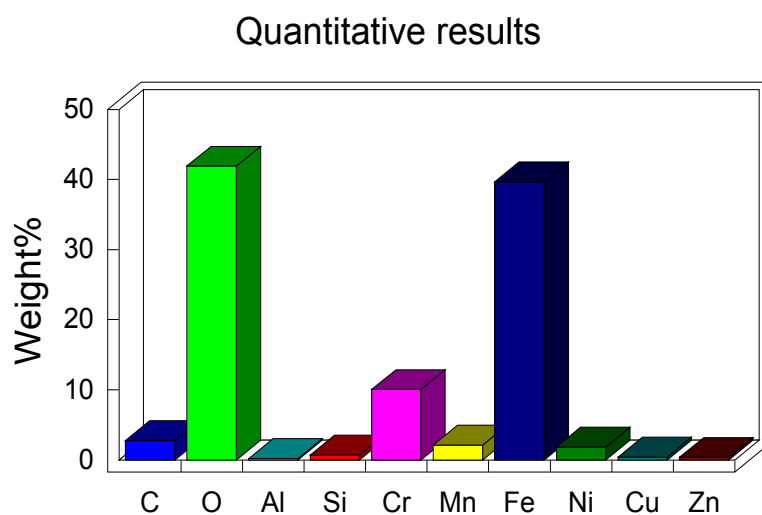
Block(år)	Detekterade ämnen
R2 (-12)	C, O, Na, Al, S , Cr, Mn, Fe, Ni, Cu , Zn, Dy, Si, Cl
R3 (-13)	C, O, Si, Mn, Fe, Cu , Ni, Cl, Zn
R4 (-12)	C, O, Al , Si, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu , Zn, Mn, Ta, S, V, Mg, Ti, Br

4.2.2 Exempel på resultat från SEM analysen

Nedan visas exempel på resultat från ett prov, R4 12 2, där tre olika punkter analyserats för karakterisering av ämnen. Figur 10 är en skärmbild som visar var punkterna i provet är tagna och figur 11 är ett lättöverskådligt diagram över vilka ämnen i punkten, spectrum 2, i figur 10 har detekterat.



Figur 10: Bild från SEM analys av prov R4 12 2.



Spectrum 2

Figur 11: En lättöverskådlig bild av resultatet från SEM analys av prov R4 12 2 (Spekturm 2).

4.3 Karakterisering av slam med XRF

Resultatet från en XRF körning lagras i den datorn som är kopplad till instrumentet. Där kan man sedan gå in och få fram data på det sätt man önskar t.ex. tabeller, grafer och bilder. I detta avsnitt redovisas en sammanfattning av de olika detekterade metallerna från analysen och några exempel på hur ett resultat kan redovisas. Samtliga resultat från XRF analysen är bifogade i bilaga 2.

4.3.1 Sammanfattning av resultat från XRF analysen

Tabell 6: En sammanfattande tabell över metallerna från XRF analysen.

Provnr	Prov namn	Detekterande ämnen
1	R2 12-1	Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Ti
2	R2 12-2	Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, Ti, Mo
3	R2 12-3	Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Ti, Mo, Nb, Sn
4	R2 12-4	Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Ti, Cr, Ti, Mo, Zr, Sn
5	R3 13-1	Fe, Ni, Zn, Cr, Cu, Ti, Zr, Mo, Sn
6	R4 12-1	Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Ti, Zn, Cd, Mo, Ag, Pd
7	R4 12-2	Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Zn, Ti, Zr, Mo, Cd, Ag, Pd
8	R4 12-3	Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, Ti, Mn, Zr, Mo, Sn
9	R4 12-4	Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Ti, Mo, Zr, Sn, Nb, Br

I tabell 6 ser man en sammanfattning av resultat från analysen. Det är järn, koppar och zink i alla proverna men även många andra ämnen. I tabell 7 kan man även se att det inte är någon större skillnad på sammansättning från de olika reaktorerna.

Tabell 7: Sammanfattning av de olika metallerna som finns i ÅG på de olika blocken.

Block(år)	Detekterade ämnen
R2 (-12)	Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Ti, Cr, Ti, Mo, Zr, Sn, Mn, Nb
R3 (-13)	Fe, Ni, Zn, Cr, Cu, Ti, Zr, Mo, Sn
R4 (-12)	Fe, Ni, Cu, Cr, Mn, Zn, Ti, Zr, Mo, Cd, Ag, Pd, Sn, Nb, Br

4.3.2 Exempel

Nedan visas ett exempel på resultat från analys av R2 12 1, där man tydligt kan se vilka ämnen som detekterats i detta prov.

SAMPLE ANALYSIS REPORT
ARL QUANT'X EDXRF ANALYZER

THERMO FISHER SCIENTIFIC
UNIQUANT(TM) STANDARDLESS METHOD

C:\UQed\USER\Quant'X\JOB\JOB.014 2014-04-28
JOB Prov 1

Quant'X Rh end window 50kV
C:\UQed\USER\Quant'X\Appl\AnySampleAir.kap 2011-08-02
Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc) : 12|Cr-Fe-Ni
X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
Case number = 0 All known
Eff.Diam. = 13.0 mm Eff.Area = 132.7 mm2
KnownConc = 0 %
Rest = 0 % Viewed Mass = 1582.726 mg
Dil/Sample = 0 Sample Height = 11.9 mm

El	m/m%	StdErr
Fe	92.66	0.15
Cu	3.41	0.09
Zn	2.89	0.08
Ni	0.76	0.11
Cr	0.147	0.035
Ti	0.136	0.011

KnownConc= 0 REST= 0 D/S= 0
Sum Conc's before normalisation to 100% : 11.4 %

4.4 Karakterisering av slam med ICP-OES

På grund av att det inte har gått att lösa upp slammet, har ingen analys kunnat utföras och därmed finns inga resultat att redovisas. På bild 5 ser man att det finns en del slam som inte blivit upplöst. För att kunna köra prover med ICP analysen måste proverna vara helt upplösta. Det finns annars en risk för att skada instrumentet, som är väldigt känsligt mot partiklar.

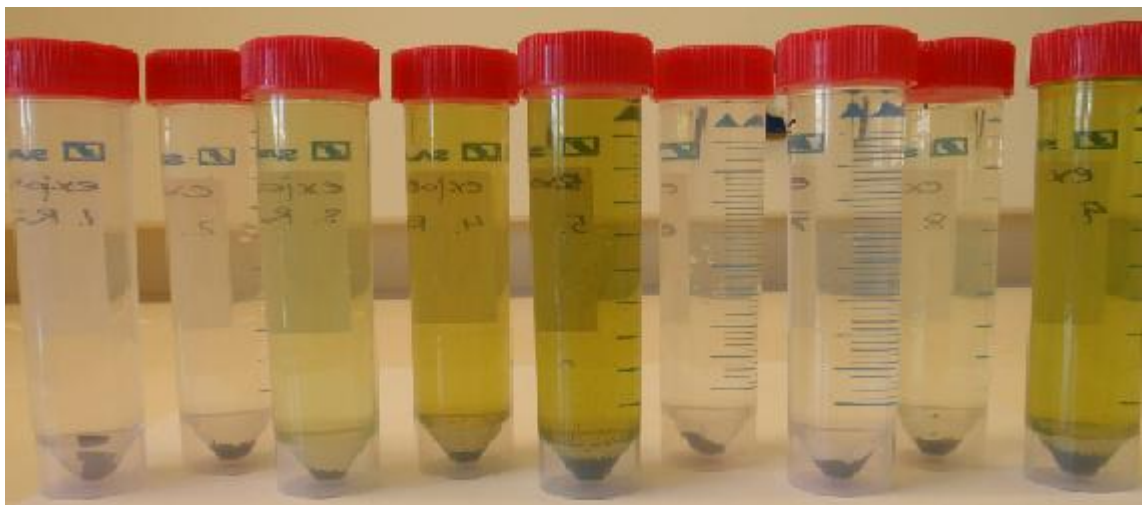


Bild 5: En bild av slam proverna efter ett försök till upplösning, där man tydligt se att det inte har gått att lösa upp dem

5. Diskussion

I följande kapitel diskuteras uppnådda resultat, metoder, utrustning och framtida analys av slam.

5.1 Litteraturstudie

Litteraturstudien har till största del varit att läsa rapporter från The Electric Power Research Institute (EPRI), som är den största organisationen kring kärnkraftsforskning och uppskattas som en pålitlig källa. Ytterligare rapporter som studerats har varit från Ringhals samt andra kärnkraftverk och även de uppfattas som pålitliga.

5.2 ICP-OES analys

Eftersom en analys på ICP inte kunna utföras, på grund av att det inte gick att lösa upp slammet, kunde inte något resultat presenteras. Ett försök till att lösa upp proverna utfördes enligt en standardmetod för ICP-analyser. I metoden används kungsvatten (HNO_3 och HCl) som upplösningsreagens vilket är ett av de starkaste lösningsmedlen, men det kan finnas något annat lösningsmedel som fungerar bättre just på detta slam. Analysmetoden på ICP-instrumentet kräver däremot att man använder kungsvatten då kungsvatten används som matris, så även en ny analysmetod behöver utformas och utvärderas om ett annat lösningsmedel skall användas. Förslag till ytterligare utveckling ha getts till kemisterna på Ringhals.

5.3 SEM analys

Vid SEM-analysen, valdes specifika delar av provet ut för karakterisering, vilket medförde att inte hela proverna analyserades. Däremot ser man på bilderna, se bilaga 1, att de ser mycket lika ut. Även de tabeller som erhöles från proverna visade att det var snarlika sammansättningar

i alla proverna. Bilderna var tydliga och det var enkelt att fokusera på dem, vilket visar att det var ett ämne innehållande metall som analyserades då det inte fanns några ansamlingar av elektronerna som kunde störa. Den största andelen av proverna var järn vilket var förväntat, sedan hittades även Al, S, Cu som är några av de ämnen som kan vara skadliga för ånggeneratorn. Det visade sig även finnas en del ämnen som var helt organiska och de kan vara rester från tyg som till exempel en tygtrasa, labbrock eller liknande. Det hittades även substanser som man kunde likna med hår, men kan ha varit någon liten partikel från något helt annat. SEM är den enda metod, som denna rapport behandlar, som även detekterar organiska ämnen. Organiska ämnen finns inte med i den listan med skadliga ämnen som betraktas så det är inte det viktigaste att kunna detektera helt organiska ämnen, men det kan vara bra att veta att möjligheten finns. I många prover detekterades ämnet dysprosium (Dy), vilket är vanligt att detekteras då man analyserar prover med större mängd järn. Detta är förmodligen en missvisning då det är känt sedan innan att detta fel kan uppstå. Eftersom det inte detekteras någon Dy alls vid XRF-analysen och det heller inte förväntas hitta något, kan det med stor sannolikhet antas att det inte finns någon Dy i proverna. SEM är en metod som funnits på Ringhals under en lång tid och instrumentansvarig är utbildad och van att köra analyser med instrumentet, vilket gör att de resultat som erhållits känns tillförlitliga.

5.4 XRF-analys

Vid XRF-analys så ser man tydligt att alla proverna har mer eller mindre samma sammansättning, se bilaga X. Proverna innehöll till största delen järn vilket var förväntat och vilket även överrensstämde med resultatet i SEM-analysen. Det man däremot kan lägga märke till är att det inte detekteras något svavel (S) i denna metod. Detta kan bero på att det program, UniQuant, som användes för att samköra instrumentets olika filter har en metod som är inställd på oxider. Inställningarna kan ändras, men det krävs mer programmering för att få rätt inställning. Det detekterades även zirkonium (Zr) i en del av proverna men det är näst intill omöjligt att det finns Zr i slammet. Det finns Zr på den aktiva sidan och eftersom proverna inte var aktiva så är risken att det är utsläpp från den aktiva sidan är ytters liten. Vid kontakt med

instrumentansvarig och instrumentspecialist (från Thermo Scientific) så finns det ingen känd koppling mellan slam-analys eller liknande analyser som har detekterat ämnet. Däremot detekterades det inte någon Zr alls vid SEM-analys och det förväntas inte att hitta någon Zr. Därför kan det med stor sannolikhet antas att det inte finns något Zr i proverna. XRF-metoden är annars en mycket enkel och snabb metod som finns tillgänglig för alla med tillgång till instrumentet på Ringhals. Det är däremot ett helt nytt instrument på Ringhals vilket göra att ytterligare analyser och granskningar av resultat behöver göras innan metoden börjas användas för analys av slam. Det går inte att avgöra metodens pålitlighet ännu.

5.5 Framtida analys av slam

Inför framtida analyser på slam är den enklaste metoden för analys XRF-metoden som är den snabbaste analysen både med avseende på analystid och på provberedningstid. Däremot är SEM den metoden som är bäst av XRF och SEM då den ger en mycket tydlig bild av vad som är vad i de olika delarna av provet, även organiska ämnen går att analysera. Den kräver emellertid både utbildning och mycket träning för att kunna uppnå ett bästa resultat, vilket inte gör den tillgänglig för alla. ICP-OES är för tillfället inte en metod som kan användas för analys av slam då den inte har en fungerande analysmetod. Då metoderna som tagits upp i denna rapport bedömts är det XRF metoden som anses vara den bästa metoden att analysera slam på med avseende på enkelhet och SEM metoden som är den bästa med avseende på karakterisering på noggrannhet.

6. Slutsatser

I följande kapitel presenteras slutsatsen av rapporten.

6.1 Slutsats

Utifrån de analyser som gjort internationellt så är det Pb, S, Cu, Al och Fe som är de mest skadliga ämnena för ÅG tuberna och därför de mest väsentliga ämnena att kunna detektera. XRF-metoden är den analysmetod som i den närmaste framtiden kommer att vara den enklaste metod för analys av slam. Däremot kommer SEM vara en analysmetod som är bättre då man söker efter något specifikt ämne. Då det inte finns gränsvärden för slam kan man endast konstatera att ämnena Fe, Pb, S och Cu finns i proverna, men ytterligare granskning av slammets sammansättning och påvekan på ÅG behöver utföras.

Referenser

1. <http://corporate.vattenfall.se/om-oss/var-verksamhet/var-elproduktion/ringhals/produktion-och-driftlage/> den 7 april 2014
2. <http://corporate.vattenfall.se/om-energi/el-och-varmeproduktion/karnkraft/sa-fungerar-karnkraft/> den 7 april 2014
3. <http://www.youtube.com/watch?v=EzEyvMYi7Go> den 7 april 2014
4. <http://www.svenskenergi.se/Elfakta/Elproduktion/Karnkraft/Karnkraftens-funktion-och-produktion/> den 7 april 2014
5. RWR tryckvattenreaktor, En övergripande presentation av tryckvattenreaktors primär- och hjälpsystem, Hans Richard Persson R3K
6. <http://www.youtube.com/watch?v=lpQ9pjWFpwY> den 7 april 2014
7. Internet, <http://www.thermoscientific.com/en/product/arl-quant-x-edxrf-spectrometer.html>, 2014-03-27
8. RDC3 Instrumentanvisning för EDXRF ARL Quant´X, Väröbacka: Ringhals AB, 2014-02-13. Darwin-id: 2254252
9. Quant´X Technical Manual 269-173800 Rev A, Thermo Scientific
10. Internet, <http://corporate.vattenfall.se/om-energi/el-och-varmeproduktion/karnkraft/sa-fungerar-karnkraft/>, 2014-03-28
11. Ny på Ringhals, avd R2C, kompendie, 2011
12. Quantitative Chemical Analysis. 7 eller 8 ed. D. Harris
13. S.S. Zumdahl, Chemical Principles, CENGAGE Learning Custom Publishing
14. Characterization of PWR Steam Generator Deposits, EPRI TR-106048 Research Project S523-01, februari 1996
15. Characterization of Almaraz 1 Steam Generator Deposits, SGMP European Workshop, Madrid Spain september 12-13 2013
16. Steam Generator Management Program: Steam Generator Deposit Characterization for steam Generator Tube Degradation Prediction and Management, 1018249, december 2008

17. Steam Generator Management Program: Assessment of the Effect of Deposit Removal Frequency on Sludge Management, 1025127, december 2012
18. R1-R4 Instrumentanvisning för mikrovågsugn typ MILESTONE START D, Darwin-id:2045029
19. R1-R4 Metodinstruktion för upplösning av filter för integrerad provtagning, Darwin-id: 2046657
20. Stefan Larsson, Utvecklingsingenjör (kemi, PR Kemi PWR-sekundärsystem, (Ånggenerator, Turbin och Ångsystem)), intervjuvad av författare 2014-3-05-12
21. J. I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, New York 2003
22. Kurskompendium Electron microscopy and Microanalysis, Mats Halvarsson , Corrosion VT-13
23. Lemberge Pascal, instrument specialist XRF (thermo scientific), intervju av författare 2014-04-24
24. Internet: <http://projects.exeter.ac.uk/geomincentre/estuary/Main/fluorescence.htm>, 26 maj 2014
25. Marcus Fredin, arb.ledning kemi och instrument ansvarig för XRF, intervjuvad av författare 2014-04-24

- BILAGA 1 Data och figurer från SEM-analysen
- BILAGA 2 Data från XRF-analysen
- BILAGA 3 RDC3 Instrumentanvisning för EDXRF ARL
Quant X