

## О диспергировании гидроксида алюминия осколками деления урана как возможной причине повышения скорости поступления алюминия в первый контур исследовательского ядерного реактора

© А. А. Дьяков\*, Д. В. Марков

*Институт реакторных материалов, 624250, Заречный Свердловская обл., п/я 29; \* e-mail: A.Diakov@mail.ru*

Получена 14.02.2018, после доработки 29.10.2018, принята к публикации 31.10.2018

УДК 621.039.534

Исследована проблема повышения концентрации Al в теплоносителе первого контура исследовательского ядерного реактора. Выдвинута версия, что возможной причиной этого явления может быть диспергирование гидроксида алюминия осколками деления урана, сорбированного на поверхностях активной зоны. Корреляция между концентрацией Al и загрязнением активной зоны ураном рассмотрена на примере исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. При загрязнении активной зоны ураном наблюдалось значительное повышение активностей нуклидов  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$  и  $^{239}\text{Np}$ , вымываемых из оксидных отложений на поверхностях активной зоны, что подтверждает выдвинутую версию.

**Ключевые слова:** исследовательский ядерный реактор, активная зона, концентрация алюминия, осколки деления урана, диспергирование гидроксида алюминия.

DOI: 10.1134/S0033831119020102

На исследовательских ядерных реакторах (ИЯР) в качестве материала оболочек твэлов используются алюминиевые сплавы АД1, АМСН-2, САВ-1 [1]. Сплавы АД1 и АМСН-2 являются низколегированными сплавами системы Al–Fe–Si, и по содержанию легирующих элементов их относят к технически чистому Al [2]. Сплав САВ-1 относится к системе Al–Mg–Si [3].

Коррозия сплавов Al в воде зависит от pH. Это связано с тем, что образующиеся на поверхности сплавов Al при коррозии в воде гидроксиды алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{AlOOH}$  обладают амфотерными свойствами и хорошо растворимы как в кислой (pH < 4.5), так и в щелочной среде (pH > 8.5). Однако в интервале pH 5.0–6.5 гидроксиды алюминия устойчивы в воде. Именно в этом диапазоне поддерживается значение pH теплоносителя первого контура ИЯР.

Толщина гидроксидной пленки на поверхности Al зависит от длительности контакта с водой, скорости и температуры водного теплоносителя, плотности теплового потока и достигает десятков микрометров [4]. Известно, что гидроксид алюминия является хорошим сорбентом многозарядных соединений актинидов, в том числе урана. Именно в гидроксидной пленке на поверхностях активной зоны (АЗ) сорбируется из теплоносителя основное количество урана, ответственное за активность продуктов деления в теплоносителе [5]. При нормальных условиях эксплуатации реактора уран находится в воде в ионном, истинно растворенном состоянии. Это доказано экспериментально с использованием поляядерных фильтров [6]. Наибо-

лее вероятная форма урана в воде открытых бассейнов, согласно литературным данным, – анионные карбонатные комплексы уранила  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  или  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  [7].

Экспериментально показано, что накопление урана на алюминиевых поверхностях определяется в первую очередь концентрацией U в теплоносителе. Наибольшее накопление U наблюдается на теплопередающих поверхностях, т.е. на твэлах АЗ [8]. Продукты деления U, сорбированного гидроксидной пленкой на поверхностях АЗ, определяют радиационное состояние первого контура ИЯР [9].

Концентрация Al в воде, как правило, не превышает 50 мкг/л, что соответствует требованиям к водно-химическому режиму (ВХР) теплоносителя первого контура ИЯР (ОСТ 95 10134–91). Однако в практике эксплуатации ИЯР наблюдаются случаи повышения концентрации Al в воде до существенно более высоких уровней. Причину, как правило, ищут в отклонении параметров ВХР от требуемых или объясняют это залповым выносом гидроксида алюминия из застойных зон первого контура реактора [10]. Однако возможно иное объяснение аномального роста концентрации Al в воде – за счет распыления гидроксида алюминия на поверхностях АЗ осколками деления урана при условии высокого загрязнения АЗ ураном.

### Версия о диспергировании гидроксида алюминия осколками деления $^{235}\text{U}$

Известно, что низкотемпературный выход продуктов деления из неметаллического топлива определяется двумя механизмами: прямой отдачей и

выбиванием атомов из поверхностного слоя. Объем топлива («кластера»), выбиваемый одним осколком деления, составляет  $V_{\text{кл}} = 2 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$  [11].

Если предположить, что механизм выбивания действует и в гидроксидной пленке на поверхностях тепловыделяющих сборок АЗ, загрязненной ураном, то можно оценить вклад этого механизма в увеличение скорости поступления Al в теплоноситель с оболочек твэлов за счет выбивания гидроксида алюминия осколками деления.

Для оценки этого вклада сделаны следующие предположения. Плотность гидроксида алюминия принята равной  $\rho = 3.1 \text{ г/см}^3$  [байерит,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], концентрация атомов Al в нем 35%, а объем кластера байерита равен объему топливного кластера. Тогда в одном кластере содержится следующая масса Al:

$$m_{\text{Al}} = 0.35\rho V_{\text{кл}} = 2.2 \cdot 10^{-21} \text{ г.} \quad (1)$$

Средняя плотность потока тепловых нейтронов на поверхностях твэлов АЗ принята равной  $\Phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а загрязнение АЗ ураном-235 принято равным  $P_{\text{эkv}} = 0.6 \text{ г}$  ( $P_{\text{эkv}}$  – «эквивалентное поверхностное загрязнение АЗ ураном-235» в модели монослойного загрязнения АЗ ураном). Скорость делений  $^{235}\text{U}$   $C_{\text{дел}}$  в гидроксидной пленке на поверхностях твэлов составит

$$C_{\text{дел}} = P_{\text{эkv}} \Phi \Sigma = 9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\Sigma = 1.5 \text{ см}^2/\text{г}$  – макросечение деления  $^{235}\text{U}$ .

Массовая скорость поступления Al в теплоноситель с поверхностей АЗ за счет выбивания осколками деления,  $C_{\text{од}}$ , составит

$$C_{\text{од}} = m_{\text{Al}} C_{\text{дел}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ г/с.} \quad (3)$$

За 1 сут ( $8.6 \cdot 10^4 \text{ с}$ ) за счет выбивания осколками деления в теплоноситель поступит 17 мг Al. Вместе с тем, исходя из параметров ВХР реактора ИВВ-2М, за 1 сут с поверхностей АЗ за счет химической коррозии в теплоноситель поступает оценочно до 5 г Al [4].

Таким образом, скорость поступления Al в теплоноситель с поверхностей АЗ за счет выбивания осколками деления значительно меньше скорости поступления за счет коррозии. Однако следует учитывать, что при выбивании осколками деления размер частиц гидроксида алюминия составляет  $\sim 2 \text{ нм}$  (диаметр частицы с объемом кластера  $2 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ ). Такие частицы не задерживаются в системе очистки теплоносителя реактора. За 200 сут работы реактора поступление частиц такого рода в теплоноситель создаст дополнительную концентрацию Al

порядка 100 мкг/л, что превышает равновесную концентрацию Al в теплоносителе за счет коррозии.

Как показано выше, при  $P_{\text{эkv}} = 0.6 \text{ г}$  скорость делений  $^{235}\text{U}$  составляет  $9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Плотность делений на поверхностях твэлов (площадь  $40 \text{ м}^2$ ) составит  $2.2 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Если предположить, что гидроксид Al действительно выбивается осколками деления и в гидроксидной пленке образуются дефекты в виде пор, то за 1 сут работы реактора плотность пор на площади  $1 \text{ мм}^2$  гидроксида Al составит  $2 \cdot 10^{11} \text{ мм}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ .

Плотность пор будет увеличиваться, пока не установится динамическое равновесие с коррозионными процессами, «залечивающими» поры. Поскольку пробег осколков деления в гидроксиде Al и воде сравним со средней толщиной оксидной пленки ( $\sim 20 \text{ мкм}$ ), то значительное количество пор будет достигать поверхности металла. Образовавшиеся поры заполнятся водой, что облегчит доступ кислорода к границе металл–оксид и может ускорить, таким образом, коррозию Al.

Кроме того, за счет большой концентрации пор не исключено разрыхление гидроксидной пленки, приводящее к увеличению скорости выноса гидроксида Al в теплоноситель и опять же к увеличению скорости коррозии. К тому же вполне вероятно, что рыхлая, непрочная гидроксидная пленка будет выноситься в теплоноситель в виде мелкодисперсных частиц, а также крупных частиц, которые по причине малой прочности в турбулентных потоках теплоносителя будут превращаться в мелкодисперсные. Таким образом, поступление Al в теплоноситель с поверхностей АЗ за счет выбивания осколками деления может создать реальную проблему.

### Экспериментальное наблюдение повышения концентрации Al в теплоносителе первого контура реактора ИВВ-2М

Исследовательский ядерный реактор (ИЯР) ИВВ-2М – реактор бассейнового типа. Оболочки твэлов изготовлены из алюминиевого сплава АМЧН-2. Топливом является  $\text{UO}_2$ , диспергированный в алюминиевой матрице. Теплоносителем первого контура является химически обессоленная вода. В 2007–2008 гг. после зафиксированной разгерметизации твэла наблюдалась аномально высокая концентрация Al в теплоносителе первого контура реактора и появление его в нерастворенной, мелкодисперсной форме. Наблюдалось также значительное повышение активностей  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$  и  $^{239}\text{Np}$ . Возможной причиной этих явлений могло

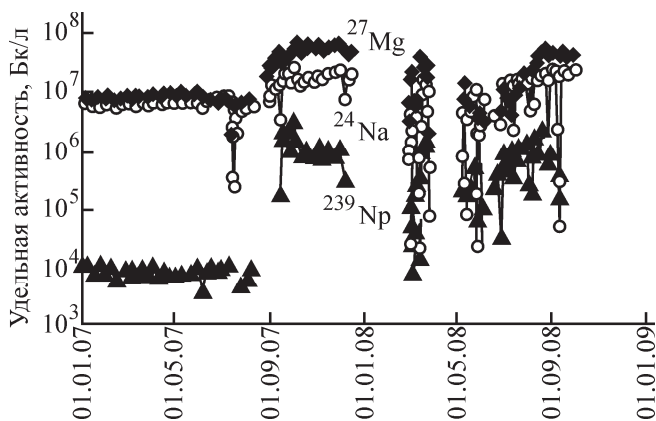


Рис. 1. Изменение удельной активности продуктов активации алюминия ( $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ) и урана ( $^{239}\text{Np}$ ) в теплоносителе первого контура реактора в 2007–2008 гг.

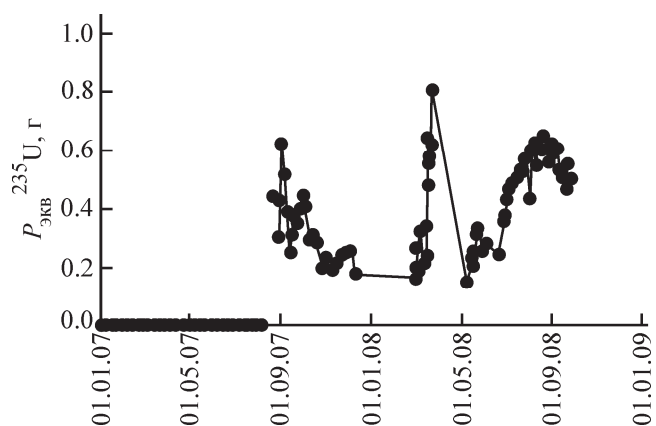


Рис. 2. Изменение эквивалентного поверхностного загрязнения активной зоны реактора ураном-235,  $P_{\text{экв}}$ , в 2007–2008 гг.

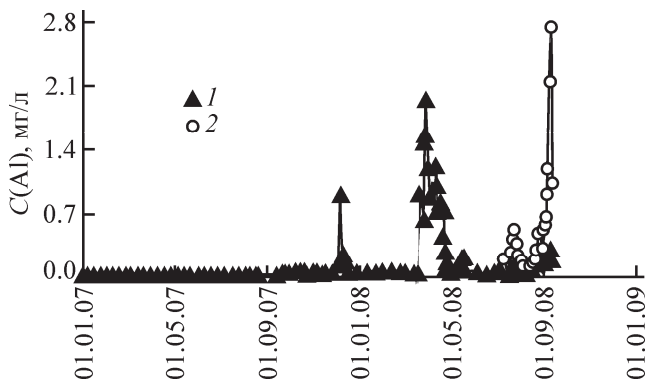


Рис. 3. Изменение концентрации Al в теплоносителе первого контура реактора в 2007–2008 гг. 1 – в ионной форме, 2 – в ионной и дисперсной форме.

быть распыление гидроксида Al осколками деления U, сорбированного поверхностями активной зоны.

Нуклиды  $^{24}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Mg}$  образуются из Al по реакциям на быстрых нейтронах  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$  и

$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ . Период полураспада  $^{24}\text{Na}$  составляет 15 ч, поэтому система очистки (СО) теплоносителя первого контура реактора снижает его активность примерно вдвое по сравнению с активностью насыщения. Период полураспада  $^{27}\text{Mg}$  составляет 9.5 мин, по этой причине СО не влияет на его активность в теплоносителе. Во второй половине 2007 г. удельные активности  $^{24}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Mg}$  заметно возросли по сравнению с предыдущим периодом времени:  $^{24}\text{Na}$  – в 2.5 раза,  $^{27}\text{Mg}$  – на порядок. Возросла и активность  $^{239}\text{Np}$  – продукта активации  $^{238}\text{U}$  (рис. 1).

Из активационных расчетов следует, что при концентрации Al в теплоносителе 100 мкг/л равновесная удельная активность  $^{24}\text{Na}$  должна быть  $2 \times 10^3$  Бк/л, а  $^{27}\text{Mg}$  –  $2 \cdot 10^5$  Бк/л. Реально удельные активности  $^{24}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Mg}$  до середины августа 2007 г. были приблизительно равными и составляли  $\sim 7 \times 10^6$  Бк/л. Следовательно, активность  $^{24}\text{Na}$  и  $^{27}\text{Mg}$  определялась не активацией Al, растворенного в теплоносителе, а выходом с поверхностей АЗ.

Наблюдалась корреляция между изменениями активностей  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{239}\text{Np}$  и значений эквивалентного поверхностного загрязнения АЗ ураном-235,  $P_{\text{экв}}$  (рис. 1, 2). Значение  $P_{\text{экв}}$  рассчитывали из равновесных активностей в теплоносителе первого контура короткоживущих продуктов деления с разными химическими свойствами:  $^{138}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 32$  мин),  $^{134\text{х}}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 53$  мин),  $^{92}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 2.7$  ч) – на активность которых СО практически не влияет [9]. Для объяснения роста  $P_{\text{экв}}$  можно предположить поступление U в теплоноситель как в растворенном, так и дисперсном состоянии (просьпы топлива) после разгерметизации твэла.

В первой половине 2007 г. до разгерметизации твэла концентрация Al в теплоносителе не превышала значения 20 мкг/л. В последующий период времени концентрация Al повысилась и даже превышала регламентированное стандартом для ИЯР ОСТ 95 10134–91 значение 50 мкг/л (рис. 3). В 2008 г. ситуация ухудшилась. В марте 2008 г. после выхода реактора на мощность наблюдался всплеск концентрации Al до уровня 2 мг/л (рис. 3). Теплоноситель помутнел, это было видно невооруженным глазом. Для поиска способов снижения концентрации Al были предприняты эксперименты с различными сорбентами и изменением pH теплоносителя. Однако к успеху они не привели. Эффективными оказались только металлокерамические фильтры из Ni и Ti с размерами пор порядка сотых долей микрометра. Рентгеноспектральный микроанализ подтвердил, что в теплоносителе имеется гидроксид алюминия в мелкодисперсной форме с размерами частиц порядка сотых долей микрометра и менее. Снизить концентрацию Al с уровня

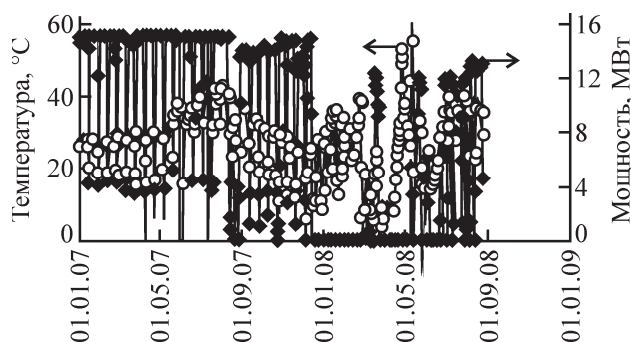


Рис. 4. Изменение мощности реактора и температуры теплоносителя первого контура в 2007–2008 гг.

0,8 мг/л до 50 мкг/л удалось только после недельной работы фильтрующей установки на основе микропористых фильтров (21–28.04.2008, рис. 3). Однако при последующих выходах реактора на мощность ситуация с ростом концентрации Al стала повторяться.

Наблюдалась корреляция во времени повышенных значений эквивалентного поверхностного загрязнения активной зоны ураном-235  $P_{\text{экв}}$  и всплесков концентрации Al (рис. 2, 3). Вместе с тем все более заметной в 2008 г. становилась корреляция пиков концентрации Al с мощностными циклами реактора (рис. 3, 4). Корреляция концентрации Al с температурой теплоносителя не наблюдалась.

Следует отметить, что использовавшаяся в АО «ИРМ» до 2008 г. штатная методика определения концентрации Al в теплоносителе обеспечивала определение преимущественно ионной формы алюминия  $\text{Al}^{3+}$ . При появлении проблемы с мелкодисперсной формой Al в теплоносителе штатная методика была дополнена стадией полного растворения дисперсной формы Al (методика с добавлением HCl). Измерения показали, что общее содержание Al в теплоносителе в ионной и дисперсной формах практически всегда превышало содержание Al в ионной форме (определенной по штатной методике). Особенно велика разница в периоды всплесков концентрации Al, когда эта разница была 10-кратной.

Таким образом, повышение концентрации Al и появление его в мелкодисперсной форме в теплоносителе первого контура исследовательского ядерного реактора бассейнового типа сопровожда-

ется значительным повышением активности нуклидов  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$  и  $^{239}\text{Np}$  в теплоносителе и помутнением теплоносителя. Причиной этого явления может быть диспергирование и разрыхление гидроксида Al осколками деления урана, сорбированного поверхностями активной зоны. Если версия о роли поверхностного загрязнения активной зоны ураном верна, то ситуация с повышенной концентрацией Al и активностью продуктов деления в теплоносителе может быть улучшена кардинальным образом только путем устранения источника U, а именно путем очистки первого контура реактора от U в виде как просыпей топлива, так и загрязнения активной зоны.

### Список литературы

- [1] Бескорвайный Н. М., Калинин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.
- [2] Алюминиевые сплавы. Структура, свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справ. / Под ред. В. А. Ливанова. – М.: Металлургия, 1974. 432 с.
- [3] Никитин В. И. Жаропрочность, пластичность и коррозия авиала. М.: Металлургия, 1978. 152 с.
- [4] Golosov O. A. Corrosion of aluminum alloys in water at temperatures up to 100°C // Trans. 31st Int. Meet. RERT'2009. Beijing (China), Nov. 1–5, 2009. URL: [http://www.rert.anl.gov/RERT31/pdf/S6-P18\\_Golosov.pdf](http://www.rert.anl.gov/RERT31/pdf/S6-P18_Golosov.pdf).
- [5] Дьяков А. А., Карпечко С. Г., Менькин Л. И., Панков Е. Н. // Радиационная безопасность и защита АЭС: Сб. науч. статей. М.: Энергоатомиздат, 1986. Вып. 11. С. 49–56.
- [6] Дьяков А. А., Менькин Л. И., Смышляев В. Ю. // Радиационная безопасность и защита АЭС: Сб. науч. статей. М.: Энергоатомиздат, 1991. Вып. 13. С. 133–134.
- [7] Geraldo L. P., Cesar M. F., Mafra O. Y., Tanaka B. H. // J. Radioanal. Chem. 1979. Vol. 49, N 1. P. 115–126.
- [8] Дьяков А. А., Егоров Ю. А., Зеленов В. И. и др. // Радиационная безопасность и защита АЭС: Сб. науч. статей. М.: Энергоатомиздат, 1991. Вып. 13. С. 134–140.
- [9] Дьяков А. А., Минин П. В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2007. Вып. 1 (68–69). С. 14–23.
- [10] Юрманов В. А., Лемехов В. В., Калашиников Н. С. и др. Анализ поведения примеси алюминия в водном теплоносителе реакторов // Матер. Межотраслевой научно-технической конф. «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М – 45 лет». Заречный Свердловской обл., 26–27 мая 2011 г. URL: [http://www.nikiet.ru/index.php?Itemid=5&catid=6&id=767%3Areports-2011&option=com\\_content&view=article](http://www.nikiet.ru/index.php?Itemid=5&catid=6&id=767%3Areports-2011&option=com_content&view=article).
- [11] Егоров Ю. А., Менькин Л. И. // Радиационная безопасность и защита АЭС: Сб. науч. статей. М.: Энергоатомиздат, 1991. Вып. 13. С. 123–128.