

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ^{232}U И ^{236}Pu В ОБРАЗЦАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2020 г. В. Н. Момотов^{а,б,*}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а, А. Ю. Баранов^б

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Димитровград Ульяновской обл.,
Западное шоссе, д. 9

^б Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ», 433511, Димитровград Ульяновской обл., ул. Куйбышева, д. 294

*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 17.12.2018, после доработки 12.02.2019, принята к публикации 19.02.2019

Исследованы основы ионообменного выделения и очистки фракций урана и плутония из растворов облученного ядерного топлива для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu методом альфа-спектрометрии. С использованием предложенной процедуры определено массовое содержание ^{232}U и ^{236}Pu в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (СНУП ОЯТ), облученного в реакторе БН-600.

Ключевые слова: облученное ядерное топливо, уран, плутоний, альфа-спектрометрия, ионообменная хроматография

DOI: 10.31857/S0033831120010098

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения эффективности ядерной энергетики является повторное использование урана и плутония, выделенных при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ). Многократное рециклирование урана и плутония приводит к накоплению нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu [1–3], в цепочке распада которых образуются ряд короткоживущих гамма-излучателей (рис. 1) Наибольший вклад в повышение общего гамма-фона рециклированного ОЯТ вносит ^{208}Tl , испускающий гамма-кванты с энергией 2.6 МэВ [1, 4, 5].

Для оценки дозовой нагрузки на персонал при производстве топлива из регенерированных урана и плутония, определения оптимального числа рециклов, уточнения расчётных кодов необходима методика количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в облученном ядерном топливе. Доля нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu в ОЯТ находится на уровне 10^{-7} – 10^{-9} от общей массы урана и плутония, поэтому

для их количественного определения используют метод альфа-спектрометрии [6–8].

Для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu альфа-спектрометрическим методом необходима глубокая очистка выделяемых фракций урана и плутония от трансплутониевых элементов и продуктов деления.

Целью данной работы является разработка процедуры получения фракций урана и плутония из раствора ОЯТ со степенью очистки, достаточной для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu альфа-спектрометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с использованием модельных растворов урана, содержащих 99.6% ^{233}U и 0.4% ^{232}U , и плутония, содержащих 73.4% ^{238}Pu и 26.6% ^{240}Pu по альфа-активности. Из указанных растворов весовым методом готовили смесь, содержащую уран и плутоний в соотношении 25 : 1 по массе, при этом суммарная альфа-ак-

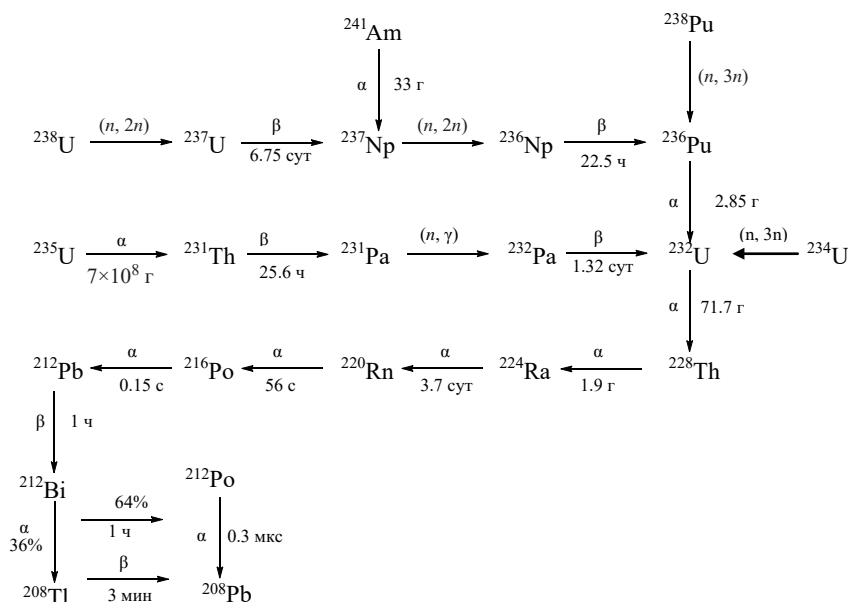


Рис. 1. Накопление нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu при облучении ядерного топлива.

тивность нуклидов каждого элемента находилась на уровне 10^5 Бк. Результаты, полученные при проведении модельных экспериментов, проверяли с использованием азотнокислых растворов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000 и выдержанного на момент анализа в течении 8 лет, уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 с выдержкой 5 лет, и смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600 с выдержкой на момент анализа 1.5 года. Выделение и аффинажную очистку фракций урана и плутония проводили из солянокислых и азотнокислых растворов с использованием анионообменной смолы Dowex 1×8 (200–400 меш). Для стабилизации плутония в виде Pu^{4+} модельный раствор или растворы ОЯТ дважды упаривали с концентрированными растворами азотной либо соляной кислот в присутствии пероксида водорода.

Для количественной оценки степени взаимной очистки урана и плутония использовали коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$), величину которого рассчитывали с использованием выражения

$$K_{\text{оч}} = \frac{C_{\text{исх}}^i / C_{\text{исх}}^j}{C_{\text{кон}}^i / C_{\text{кон}}^j}, \quad (1)$$

где $K_{\text{оч}}$ – коэффициент очистки; $C_{\text{исх}}^{ij}$ – концентрация элементов в исходном растворе, мг/мл; $C_{\text{кон}}^{ij}$ –

концентрация элементов во фракции i -го элемента после хроматографического разделения, мг/мл.

Контроль за распределением альфа-радионуклидов проводили с использованием установки на базе спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42, выпускаемого НПО «Аспект» (Дубна). Для регистрации альфа-частиц в спектрометре использовался ионно-имплантируемый кремниевый детектор фирмы «СНИИП-ПЛЮС» (Москва) площадью 100 мм^2 . При измерении альфа-спектра эталона на основе плутония-238 из стандартного комплекта ОСАИ установка обеспечивала разрешение ~ 24 кэВ.

Источники для альфа-спектрометрических измерений готовили нанесением аликвоты анализируемого азотнокислого раствора на металлическую подложку с последующей сушкой и прокалкой при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6, 7, 9], что при использовании системы Dowex- $1 \times 8\text{--HCl}$ (9–11 моль/л) коэффициент распределения (K_p) Pu(IV) находится в пределах $(5\text{--}7) \times 10^3$, аналогичный показатель для U(VI) составляет $(5\text{--}8) \times 10^2$. При использовании системы Dowex- $1 \times 8\text{--HNO}_3$ (8 моль/л) K_p Pu(IV) находится

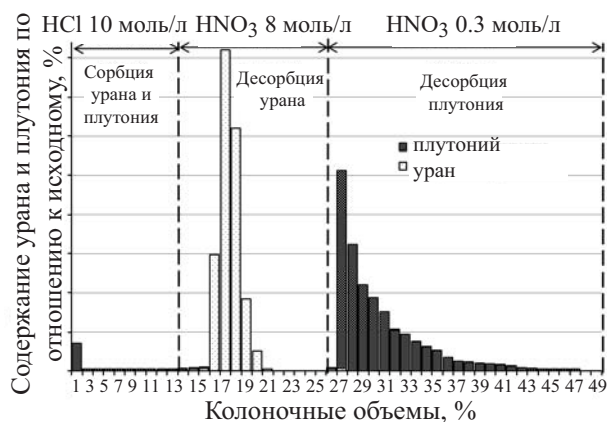


Рис. 2. Распределение урана и плутония по колоночным объемам.

на уровне $\sim 10^3$, тогда как для U(VI) он снижается до 8–10.

При использовании растворов соляной кислоты на стадии сорбции и азотной кислоты на стадии десорбции можно получить взаимную очистку урана и плутония, достаточную для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu методом альфа-спектрометрии.

На первом этапе исследований с использованием модельных растворов были определены оптимальные условия выделения фракций урана и плутония. Процесс выделения урана и плутония включал шесть основных стадий:

- 1) приготовление исходного раствора смеси урана и плутония в 10 моль/л HCl;
- 2) стабилизацию плутония в виде Pu^{4+} упариванием с H_2O_2 ;
- 3) сорбцию урана и плутония из 10 моль/л HCl;
- 4) промывку хроматографической колонки 10 моль/л HCl;
- 5) десорбцию урана 8 моль/л HNO_3 ;
- 6) десорбцию плутония 0.3 моль/л HNO_3 .

В соответствии с представленной схемой проведена серия из пяти экспериментов по выделению фракций урана и плутония с радиометрическим анализом каждого колоночного объема. Средний результат распределения урана и плутония по колоночным объемам представлен на рис. 2.

Видно, что 4.5% плутония проходит в фильтрат на стадии сорбции урана и плутония 10 моль/л

HCl, причем основная доля плутония (3.5% от исходного) находится в первом колоночном объеме фильтра. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с неколичественной стабилизацией плутония в четырехвалентном состоянии. Десорбция урана девятью колоночными объемами 8 моль/л HNO_3 протекает на 99.0%. Вместе с тем 0.3% от исходного количества плутония вымывается в первых трех колоночных объемах на стадии десорбции урана. По результатам альфа-спектрометрического анализа в десяти последующих колоночных объемах, полученных на стадии десорбции урана, плутоний не обнаружен. Коэффициент очистки урана, рассчитанный в соответствии с выражением (1), составит 3×10^2 . Для увеличения данного показателя можно отсекал первые три колоночных объема на стадии десорбции урана. В соответствии с пределом обнаружения альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность плутония в оставшейся урановой фракции можно принять равной 0.01% от исходной. В этом случае коэффициент очистки урана составит 1×10^4 .

На стадии десорбции плутония 0.3 моль/л HNO_3 вымывается 94.8% плутония, при этом в первых двух колоночных объемах обнаружено 0.5% от исходного количества урана. Таким образом, коэффициент очистки плутония от урана составил 200. Если отбросить два первых колоночных объема на стадии десорбции плутония, то исходя из предела обнаружения используемой альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность урана можно принять равной 0.01% от исходной, тогда коэффициент очистки плутония от урана составит 7.4×10^3 .

На основании полученных данных для выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ предложена схема, представленная на рис. 3.

С использованием представленной схемы проведено выделение фракций урана и плутония из раствора уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000. Проведение однократного процесса выделения урана и плутония показало недостаточную степень очистки фракций для достоверного определения содержания ^{232}U и ^{236}Pu . Поэтому фракции урана и плутония, полученные на первой стадии, подвергали повторной очистке по схеме, представленной на рис. 3, при

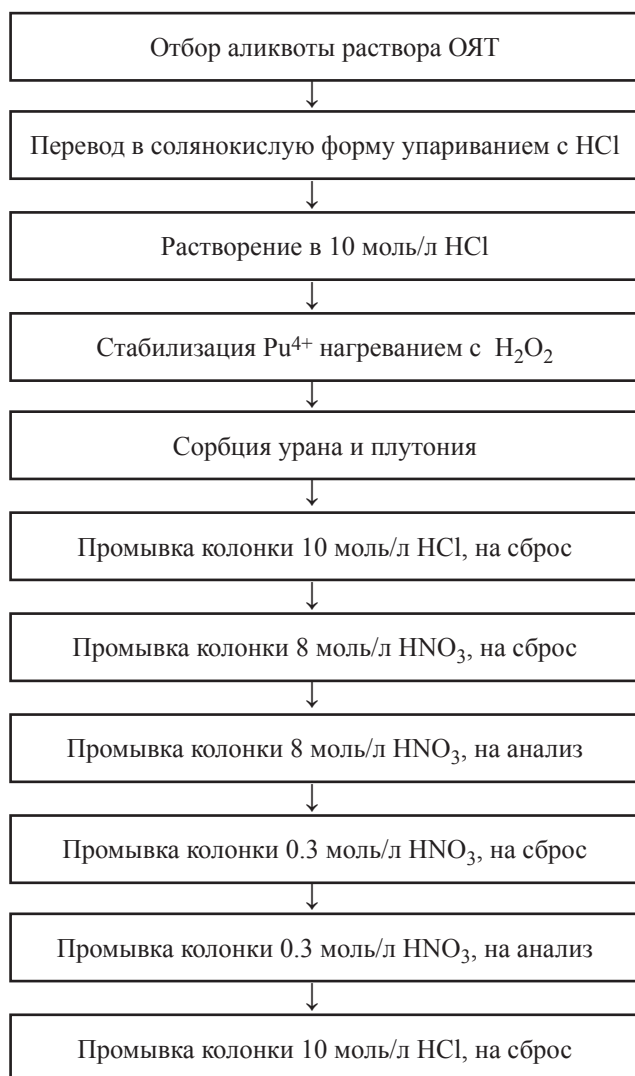


Рис. 3. Схема выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ.

этом каждую фракцию выделяли на отдельной хроматографической колонке. Полученные в результате повторной очистки спектры урановой и плутониевой фракций представлены на рис. 4, 5.

Из представленных спектров видно, что пики ^{232}U и ^{236}Pu хорошо разрешимы, достигнутая степень очистки достаточна для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в облученном ядерном топливе. Наличие нуклидов кюрия в урановой фракции (рис. 4), вероятно, связано с её загрязнением при проведении радиохимического анализа. Вместе с тем, содержание изотопов кюрия в урановой фракции находится на уровне единиц беккерелей и не мешает достоверной идентификации ^{232}U .

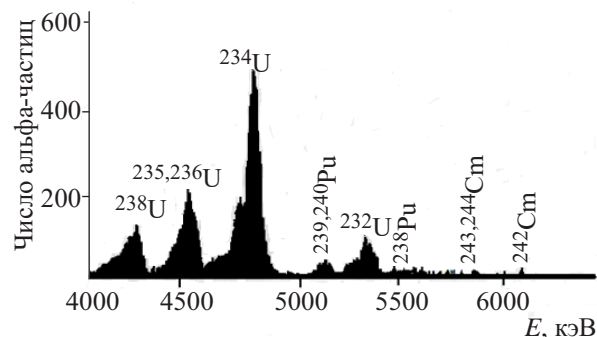


Рис. 4. Альфа-спектр урановой фракции ОЯТ ВВЭР.

С использованием предложенной схемы выделения фракций урана и плутония был проведен анализ 12 образцов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 на Ленинградской АЭС [10]. Результаты массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu в образцах представлены в таблице. Значения суммарной абсолютной погрешности указаны для доверительной вероятности 0.95.

При расчёте массового содержания ^{232}U в ОЯТ учитывали изотопные соотношения между ^{238}U и ^{235}U , вычисленные по результатам масс-спектрометрических измерений урановой фракции. При определении массового содержания ^{236}Pu учитывали масс-спектрометрические результаты, полученные для изотопов ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu .

Видно, что массовое содержание ^{232}U находится на уровне 10^{-7} , ^{236}Pu – на уровне 10^{-8} кг/т исходного урана. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными авторов статьи [11] и подтверждают эффективность предложенной схемы выделения фракций урана и плутония со степенью их очистки, достаточной для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в образцах ОЯТ.

Однако при определении массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu в СНУП ОЯТ с временем выдержки 1.5 года возникли дополнительные экспериментальные трудности, связанные с высокими дозовыми нагрузками на персонал. По этой причине приходилось проводить анализ более разбавленных растворов, содержащих меньшее количество нуклидов урана и плутония. Двукратная очистка

Массовое содержание ^{232}U и ^{236}Pu в урановом оксидном топливе, облученном в реакторе РБМК-1000

Номер образца	Содержание ^{232}U ($\times 10^7$), кг/т U	Содержание ^{236}Pu ($\times 10^7$), кг/т U
1	7.6 \pm 0.8	0.4 \pm 0.2
2	8.8 \pm 1.0	0.5 \pm 0.2
3	8.8 \pm 1.0	0.5 \pm 0.2
4	5.7 \pm 0.6	0.3 \pm 0.1
5	7.0 \pm 0.7	0.5 \pm 0.2
6	8.2 \pm 0.8	0.7 \pm 0.3
7	8.2 \pm 1.0	0.7 \pm 0.3
8	8.8 \pm 1.1	0.6 \pm 0.2
9	7.3 \pm 0.7	0.5 \pm 0.2
10	8.9 \pm 0.7	0.6 \pm 0.2
11	10.0 \pm 1.5	0.6 \pm 0.2
12	6.3 \pm 0.6	0.5 \pm 0.2

фракций урана и плутония по схеме, представленной на рис. 3, не обеспечила степени очистки, достаточной для достоверной идентификации пиков ^{232}U и ^{236}Pu , главным образом, из-за большого искажения альфа-спектра, вызванного наличием в составе выделяемых фракций урана и плутония нуклидов ^{106}Ru , ^{227}Ac , ^{223}Ra и продуктов их распада.

Для достижения требуемой степени очистки фракций урана и плутония была предложена модифицированная процедура очистки, схема которой представлена на рис. 6. На первой стадии проводили выделение фракций урана и плутония из азотно-кислого раствора с использованием ионообменной смолы Dowex 1 \times 8. Элюаты фракций урана и плутония, полученные на первой стадии, упаривали до

влажных солей, растворяли в 10 моль/л HCl и сорбировали на колонках с анионообменной смолой. Уран элюировали с колонки промывкой 8 моль/л HNO₃. На другой колонке после элюирования урана 8 моль/л HNO₃ элюировали плутоний 0.3 моль/л HNO₃. Для достижения требуемой степени очистки урана и плутония от примесных элементов проводили по два цикла аффинажной очистки каждого нуклида. Альфа-спектры фракций, выделенных по описанной схеме, представлены на рис. 7, 8.

Основные сложности, возникшие при измерении альфа-спектра урановой фракции СНУП ОЯТ, были обусловлены низкой удельной активностью содержащихся в ней изотопов урана. Если для анализа плутониевой фракции изготавливали радиоактивные источники с активными пятнами диаметром 16.6 или 25 мм, то в случае урановой фракции диаметр активной области источника альфа-излучения был увеличен до 55 мм. Это позволило в 5–10 раз увеличить массу урана, нанесенную на подложку. Тем не менее, при наборе альфа-спектра загрузка измерительного тракта спектрометра была меньше 0.1 с⁻¹. Увеличение загрузки путем нанесения на подложку большего количества урана и/или путем приближения источника к детектору не представлялось целесообразным, поскольку оба указанных способа приводят к уширению аппаратного пика спектра. Кроме того, в обоих случаях также возрастет искажение формы альфа-пика из-за регистрируемого детек-

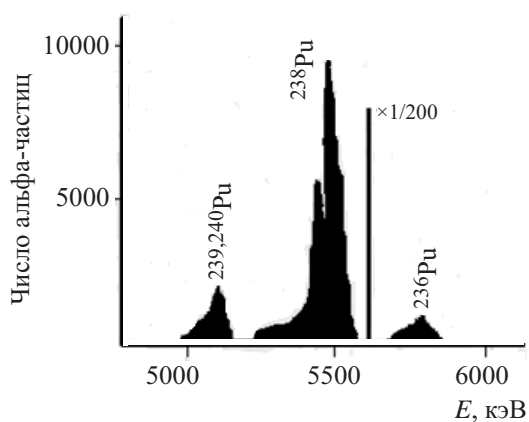


Рис. 5. Альфа-спектр плутониевой фракции ОЯТ ВВЭР.

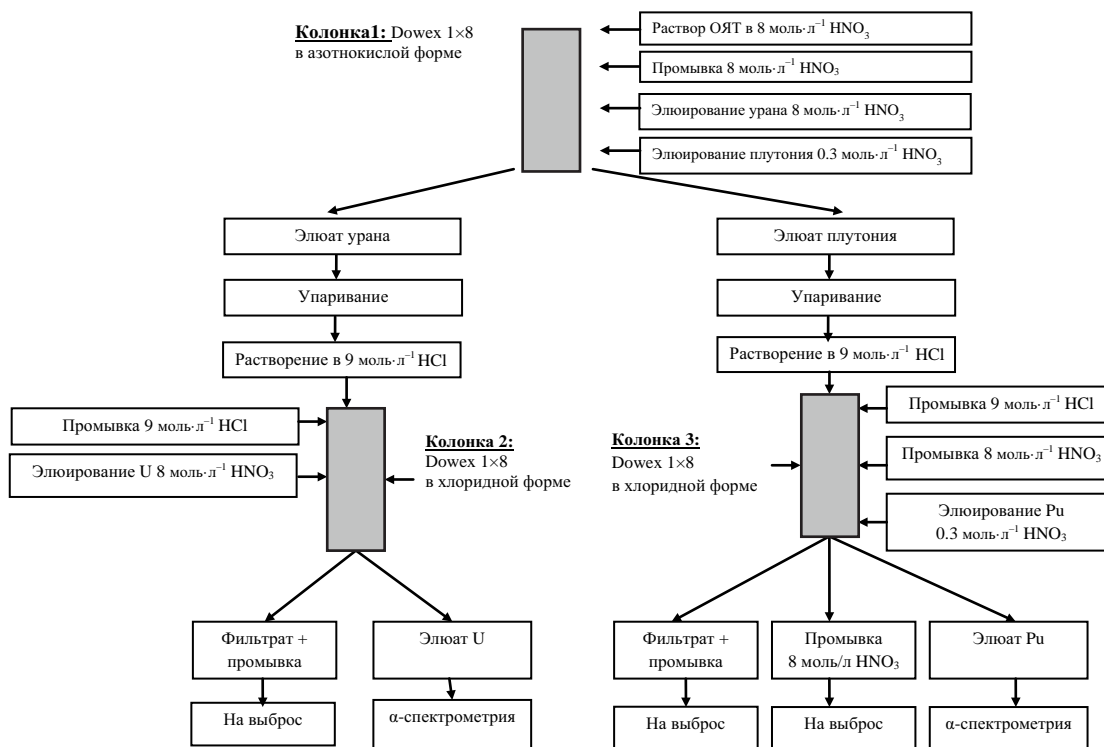


Рис. 6. Схема аффинажа фракций урана и плутония.

тором бета-излучения. Суммарное время набора альфа-спектра урановой фракции составило 6 сут.

В альфа-спектре плутониевой фракции отсутствует пик, соответствующий сумме спектров ^{241}Pu и ^{242}Pu , поскольку согласно данным, полученным при масс-спектрометрическом анализе плутониевой фракции, вклад этих нуклидов в общий альфа-спектр составляет не более 0.02%.

По результатам анализа, проведенного с использованием модифицированной схемы выделения

(рис. 6), массовое содержание ^{232}U в СНУП ОЯТ составило 1.1×10^{-6} кг/т $(\text{U} + \text{Pu})_{\text{исх}}$, ^{236}Pu – 2.5×10^{-6} кг/т $(\text{U} + \text{Pu})_{\text{исх}}$.

Предложена схема анализа образцов ОЯТ, с помощью которой получен массив экспериментальных данных по массовому содержанию ^{232}U и ^{236}Pu в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и образце смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600.

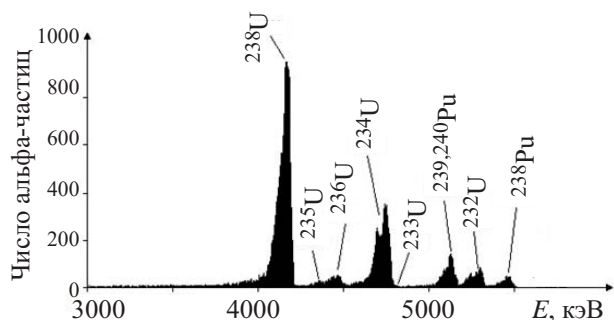


Рис. 7. Альфа-спектр урановой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

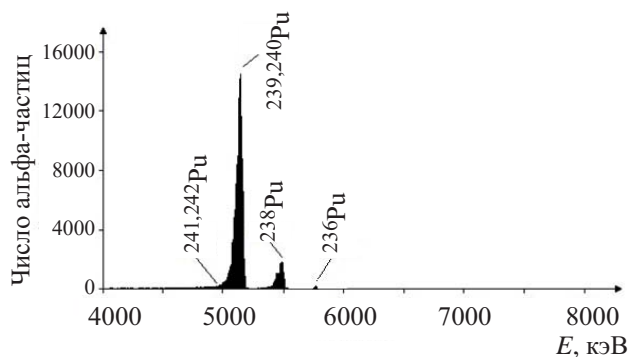


Рис. 8. Альфа-спектр плутониевой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постоварова Д.В., Ковалев Н.В., Онегин М.С., Бибичев Б.А.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2016. № 1. С. 100.
2. Nuclear Science. Physics of Plutonium Recycling. Vol. VI: Multiple Pu Recycling in Advanced PWRs. Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, 2002. 158 p.
3. *Декусар В.М., Каграманян В.С., Калашиников А.Г., Капранова Э.Н., Коробицын В.Е., Пузаков А.Ю.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2013. № 4. С. 109.
4. *Матвеев Л.В., Центр Э.М.* Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
5. *Kang J. Hippel F.N.* // Sci. Global Secur. 2001. Vol. 9. P. 1.
6. *Wellum R. Molinet R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1984. Vol. 223. P. 523.
7. *Solatie D., Carbol P., Peerani P., Betti M.* // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89. P. 551.
8. *Ramebäck H., Nygren U., Lagerkvist P., Verbruggen A., Wellum R., Skarnemark G.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2008. Vol 266. P. 807.
9. Аналитическая химия плутония / Под ред. А. П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 63.
10. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю.* // Радиохимия-2018: Тез. докл. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 189.
11. *Макаров Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 4. С. 361.