

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТРИТИЯ В ОБРАЗЦАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. В. Н. Момотов*, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, Д. Е. Тихонова, А. С. Куприянов

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 19.08.2019, после доработки 14.01.2020, принята к публикации 15.01.2020

Разработана и метрологически аттестована методика определения удельной активности трития в образцах облученного ядерного топлива (ОЯТ). С использованием разработанной методики определена удельная активность трития в образцах смешанного уран-плутониевого нитридного ядерного топлива, облученного в реакторах БОР-60 и БН-600, которая составила $8.5 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^5$ и $2.6 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$ Бк/г соответственно. Проведена оценка содержания трития в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, и эффективности процедуры волоксидации СНУП ОЯТ для удаления трития.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое облученное ядерное топливо, тритий, волоксидация, жидкостно-сцинтилляционный счет

DOI: 10.31857/S003383112101010X

ВВЕДЕНИЕ

Программа развития ядерной энергетики России предполагает переход к замкнутому топливному циклу, ориентированному на снижение количества радиоактивных отходов при переработке топлива [1]. Одним из нуклидов, образующихся в процессе эксплуатации ядерного реактора, является тритий.

Тритий обладает политропным воздействием на органы, ткани и, как следствие, является более токсичным радионуклидом по сравнению с другими β - и γ -излучателями (такими как ^{106}Ru , ^{137}Cs), имеющими близкий характер распределения. Тритий отнесен ООН к наиболее опасным радионуклидам, что требует особого контроля над его распределением в процессе обращения с облученным ядерным топливом с целью недопущения попадания в окружающую среду [2].

Самыми распространенными методами переработки ОЯТ в настоящее время являются водно-экстракционные технологии. В процессе переработки тритий распределяется по всем водно-органическим продуктам технологического процесса, что приводит к образованию большого объема тритий-

содержащих радиоактивных отходов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является введение стадии окисления ОЯТ до его растворения – волоксидации, что приведет к снижению количества тритийсодержащих жидких радиоактивных отходов и упростит дальнейшее обращение с ними [3–6].

Для контроля эффективности процесса волоксидации, обоснования технологии переработки ОЯТ с целью минимизации поступления тритийсодержащих отходов в окружающую среду, верификации расчетных кодов необходима надежная методика количественного определения трития в ОЯТ.

Целью данной работы является разработка способа определения удельной активности трития в образцах облученного ядерного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения удельной активности трития в облученном топливе включает следующие стадии: растворение навески образца облученного ядерного топлива; дистилляция части раствора облученного ядерного топлива; при необходимости

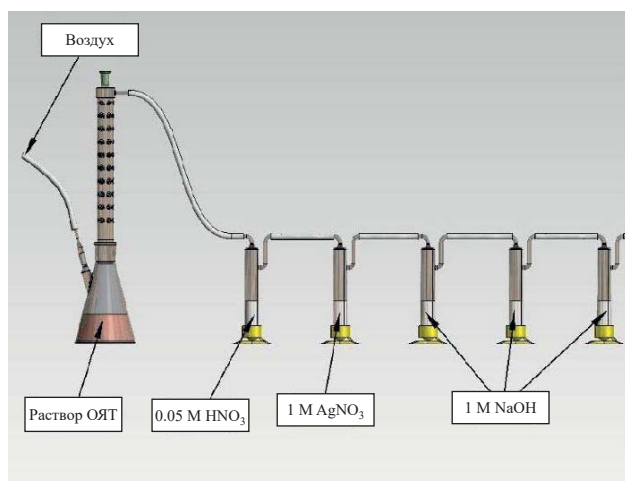


Рис. 1. Схема аппарата растворения образца ОЯТ.

снижение содержания ^{106}Ru в полученном конденсате; отбор аликвоты из конденсата и определение удельной активности трития; расчет удельной активности трития в исходном образце ОЯТ.

Определение удельной активности трития проводили в образцах смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученных в реакторах БОР-60 и БН-600 до выгорания 2.57 и 5.57% тяжелых атомов соответственно. Образец СНУП топлива, облученный в реакторе БОР-60, выдержан на момент анализа в течение 8 лет [7]. Образец СНУП топлива, облученный в реакторе БН-600, анализировали дважды – через 1.5 (образец №1) и 2.5 года (образец №2) после извлечения из реактора.

Образец топлива растворяли с использованием аппарата, который представлял собой коническую колбу Эрленмейера объемом 500 мл, снабженную дефлегматором высотой 150 мм, последовательно соединенным с шестью ловушками (рис. 1). Пять ловушек представляют собой поглотители Петри, содержащие: первый – раствор $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$; второй – раствор $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgNO}_3$ в $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$; третий, четвертый и пятый – раствор $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{NaOH}$.

Объем растворов во всех поглотителях Петри – 30 см^3 , в ловушке с карбонатом натрия – 50 см^3 . Первая ловушка предназначена для улавливания отлетающего при растворении образца ОЯТ рутения, вторая – для поглощения изотопов иода, три щелочных поглотителя – для улавливания ^{14}C , выделяющегося в виде углекислого газа.

Для доказательства герметичности аппарата растворения и отсутствия потерь трития при растворении ОЯТ предварительно была проведена серия экспериментов с применением аппарата, аналогичного аппарату растворения ОЯТ, представленному на рис. 1. Отличие состояло в том, что используемый в модельных экспериментах аппарат растворения содержал два поглотителя Петри с растворами $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$.

В предварительно взвешенную коническую колбу вносили раствор $8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$ объемом 245 мл. Туда же с использованием автоматического дозатора вносили 5 мл метрологически аттестованного азотнокислого раствора трития. Собирали аппарат растворения, нагревали раствор до $95\text{--}100^\circ\text{C}$, указанный диапазон температур выдерживали в течение 7 ч. После окончания нагрева раствор охлаждали до комнатной температуры, колбу с раствором взвешивали, растворы в колбе и поглотителях Петри анализировали на содержание трития методом ЖСС.

Растворение навески облученного ядерного топлива проводили в 250 мл $8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$, ступенчато повышая температуру: вначале до 50°C для поддержания самопроизвольно протекающей реакции в течение 0.5 ч, после прекращения активного газовыделения – до 80°C с выдержкой в течение 1.5 ч, далее – до 95°C с выдержкой в течение 3 ч. На следующий день продолжили растворение в течение 7 ч при 95°C с целью растворения нерастворенного остатка.

Ступенчатый ход растворения необходим для предотвращения проскока летучих продуктов деления через дефлегматор и полноты улавливания отходящих газообразных продуктов. Для устранения застойных зон в течение всего времени растворения систему продували воздухом с использованием перистальтического насоса MasterflexL/S-77200-60, размещенного в операторском помещении, или озон-воздушной смесью с использованием лабораторного озонатора ОГВК-05С.

Схема установки для получения и сбора конденсата, содержащего тритий, представлена на рис. 2. Предварительно с использованием азотнокислых растворов с известной удельной активностью трития проводили серию модельных экспериментов по установлению коэффициента перехода $K_{\text{ц}}$. В кони-

ческую колбу вносили 250 мл азотнокислого раствора трития с известной удельной активностью. Колбу соединяли с водяным холодильником. Раствор нагревали до 95–100°C, конденсат собирали в коническую колбу. Нагревание продолжали до получения конденсата объемом 50 мл. Для определения содержания трития из конденсата отбирали три аликвоты объемом 0.02 мл. Удельную активность трития в отобранных аликвотах определяли методом ЖСС.

Содержание трития в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, определяли после растворения оболочки в смеси 8 моль·л⁻¹ HNO₃ и 0.05 моль·л⁻¹ HF с использованием аппарата растворения, аналогичного представленному на рис. 1, и получения конденсата объемом 50 мл с использованием установки, представленной на рис. 2.

Бета-спектрометрические измерения проводили на ультранизкофоновом жидкосцинтилляционном β-счетчике Quantulus-1220, предварительно откалиброванном с использованием специализированных эталонных источников. Процедуры подготовки источника и проведения измерений описаны в работе [7].

Гамма-спектрометрические измерения проводили с помощью спектрометра, состоящего из детектора ДГДК, предусилителя ПУ-Г-1К2 и спектрометрической платы SBS-50М, выпускаемой фирмой «Грин Стар Технолоджис».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по доказательству герметичности аппарата растворения представлены в табл. 1.

Показано, что при нагревании до 95–100°C в течение 7 ч убыль массы раствора составляет менее 0.4%, а содержание трития остается неизменным в

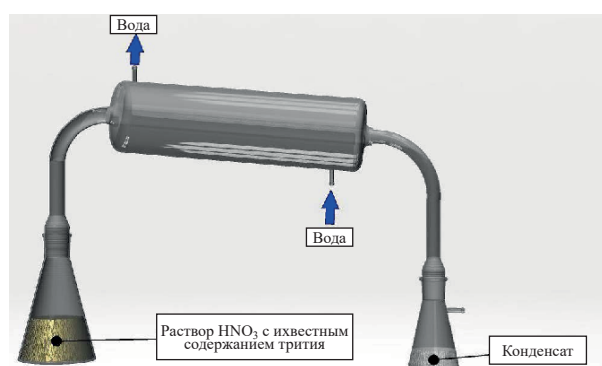


Рис. 2. Схема установки для получения и сбора конденсата.

пределах погрешности метода ЖСС. Следовательно, применяемый аппарат растворения является герметичным и исключает потерю выделяющихся в процессе растворения газообразных веществ. В поглотителях Петри тритий не обнаружен. Это указывает на то, что высота применяемого дефлегматора достаточна для конденсации паров воды и кислоты.

Для определения удельной активности трития в растворе СНУП ОЯТ необходимо его отделение от основной части раствора. В качестве способа отделения трития была выбрана дистилляция части раствора ОЯТ. Для установления доли трития, переходящего в конденсат при дистилляции, необходимо определить коэффициент его перехода ($K_{п}$). Проведена серия из 8 экспериментов по определению коэффициента перехода трития. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величина $K_{п}$ в исследуемых экспериментальных условиях остается неизменной в пределах погрешности определения. При объемах исходного азотнокислого раствора 250 мл и получаемого конденсата 50 мл величина коэффициента перехода трития составила 0.24 ± 0.02 [8].

Таблица 1. Результаты оценки потерь массы раствора при растворении ОЯТ

Масса раствора исходная, г	Масса раствора конечная, г	Убыль массы раствора, г	Убыль массы раствора, %	Содержание ³ H в колбе		Изменение содержания ³ H, %
				исходное, Бк	конечное, Бк	
311.06	310.26	0.8	0.26	5.23×10^6	5.17×10^6	-1.15
311.37	310.17	1.2	0.39	5.23×10^6	5.36×10^6	+2.49
311.18	310.08	1.1	0.35	5.23×10^6	5.28×10^6	+0.96
311.12	310.12	1.0	0.32	5.23×10^6	5.12×10^6	-2.10

Таблица 2. Результаты определения доли трития, перешедшего в конденсат

Концентрация HNO_3 , моль·л ⁻¹	Активность трития в исходном растворе $A_{3\text{H}}^1$, Бк	Активность трития в конденсате $A_{3\text{H}}^2$, Бк	$K_{\text{п}}$
8	5.29×10^6	1.26×10^6	0.24
8	5.26×10^6	1.15×10^6	0.22
7	5.23×10^6	1.20×10^6	0.23
7	5.20×10^6	1.20×10^6	0.23
7	5.32×10^6	1.36×10^6	0.26
6	5.21×10^6	1.20×10^6	0.23
6	5.23×10^6	1.26×10^6	0.24
5	5.28×10^6	1.26×10^6	0.24
Среднее значение $K_{\text{п}}$			0.24±0.02

На основании полученного массива экспериментальных данных предложен алгоритм расчета коэффициента перехода для любых соотношений исходного раствора и конденсата [9].

Анализ образца СНУП ОЯТ, облученного в реакторе БОР-60, показал, что тритий, отделенный от основного раствора ОЯТ дистилляцией, имеет достаточную степень очистки от остальных компонентов и без помех идентифицируется методом ЖСС. Полученная величина удельной активности трития составила $8.5 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^5$ Бк/г СНУП. [7, 8, 10].

Конденсат, полученный при дистилляции части раствора СНУП топлива, облученного в реакторе БН-600, содержал значительные количества изотопа ^{106}Ru . Энергия бета-излучения ^{106}Ru ($E_{\beta\text{cp}} = 10.1 \text{ кэВ}$, $E_{\beta\text{max}} = 39.4 \text{ кэВ}$) находится в одном диапазоне с энергией бета-излучения трития и мешает его определению.

Таблица 3. Результаты определения содержания ^3H в топливе

Номер измерения	Содержание трития в топливе, Бк/г	
Образец № 1	1	$2.5 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^5$
	2	$2.1 \times 10^6 \pm 1.4 \times 10^5$
	3	$2.2 \times 10^6 \pm 1.4 \times 10^5$
	4	$2.7 \times 10^6 \pm 1.9 \times 10^5$
	5	$2.7 \times 10^6 \pm 1.9 \times 10^5$
	6	$3.0 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^5$
	7	$3.0 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^5$
Образец № 2	8	$2.8 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$
	9	$2.5 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^5$
Среднее значение:		$2.6 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$

По результатам γ -спектрометрического анализа содержание ^{106}Ru в конденсате, определенное по дочернему радионуклиду ^{106}Rh , составило 1.7×10^7 Бк/мл. Определить содержание ^3H на полученном фоне активности ^{106}Ru методом ЖСС не удалось.

Было предпринято несколько попыток снизить содержание рутения в конденсате различными способами: ионообменная хроматография, отгонка рутения с окислителем, учет вклада рутения в аппаратурный спектр трития. В итоге найден способ очистки конденсата от рутения, позволяющий снизить активность рутения с 10^7 Бк/мл до единиц беккерелей. Найденный способ удаления рутения оформлен в качестве секрета производства (ноу-хау), исключительные права на который принадлежат НИИАР.

Результаты определения удельной активности ^3H в СНУП топливе, облученном в реакторе БН-600, определенные в соответствии с разработанной методикой, представлены в табл. 3.

Удельная активность трития в СНУП ОЯТ, рассчитанная по результатам, представленным в табл. 3, составила $(2.6 \pm 0.2) \times 10^6$ Бк/г [10].

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в работе [11], где величина удельной активности трития в урановом оксидном ОЯТ с выгоранием 2.5% составила $(3.6 \pm 0.5) \times 10^6$ Бк/г, и с данными работы работы [7], по результатам которой удельная активность трития в СНУП ОЯТ, облученном в реакторе БОР-60 до выгорания 2.57%, составила $(8.5 \pm 1.1) \times 10^6$ Бк/г.

Расхождение экспериментальных результатов определения удельной активности трития может быть обусловлено различными типом топлива, видами реактор-

Таблица 4. Результаты определения удельной активности ^3H в оболочке твэла

Номер образца	Удельная активность трития, Бк/г
1	1.2×10^5
2	3.7×10^5
Среднее	2.5×10^5

ных установок и параметрами облучения топливной композиции. Так, в исследованиях [12–14] утверждается, что одним из факторов, определяющих величину удельной активности трития в ОЯТ, является температура топлива в момент облучения, с ростом температуры содержание трития в топливной композиции уменьшается.

В работах [14–16] показано, что более 95% трития способно диффундировать через оболочку твэла. Это хорошо коррелирует с утверждением о том, что при проколе оболочки твэла со СНУП топливом, облученным в реакторе БОР-60, в отходящих газах тритий обнаружен не был [17].

С учетом полученных результатов и сделанных предположений о диффузии трития из топливной композиции, а также исходя из вопросов радиационной безопасности, необходимы исследования путей миграции трития в технологических контурах реакторной установки, в том числе определение содержания трития в оболочках твэлов. Результаты определения удельной активности ^3H в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, представлены в табл. 4 [10].

Полученные данные согласуются с результатами исследований, приведенных в работе [18], где содержание трития в оболочке твэла с урановым оксидным топливом и выгоранием 6.6–7.1% составило 1.2×10^5 Бк/г. По результатам исследований авторов работы [19], содержание трития в оболочке твэла с урановым оксидным топливом с выгоранием 3.8% оценено на уровне 9.0×10^6 Бк/г. Расхождение экспериментальных результатов, возможно, связано с материалом оболочки твэла, в которой тритий задерживается по-разному, и с режимами облучения топлива.

Предложенная методика определения удельной активности трития, основанная на дистилляции части исходного азотнокислого раствора ОЯТ, была применена для оценки эффективности операции волоксидации СНУП топлива, облученного в реакторе

БН-600 [20, 21]. Показано, что предложенные технологические режимы волоксидации позволяют снизить содержание трития в облученном СНУП топливе до уровня $<0.2\%$ от его содержания в неволоксирированном образце [10, 21].

На основании проведенных исследований подготовлена и метрологически аттестована методика определения удельной активности трития в облученном ядерном топливе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев С.В., Зайцев В.А.* Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
2. *Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С. и др.* Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / Под ред. В.С. Калистратовой. М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 464 с.
3. *Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю. и др.* Патент RU 2619583. Заявл. 01.09.2016. Опубл. 17.05.2017.
4. *Кудрявцев Е.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А. и др.* Патент RU 2459299. Заявл. 20.04.2011. Опубл. 20.08.2012.
5. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983. 352 с.
6. *Волк В.И., Ватулин А.В., Бахрушин А.Ю., Полуэктов П.П., Суханов Л.П.* // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы.* 2005, № 2 (65). С. 107.
7. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др.* // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
8. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов А.С., Тихонова Д.Е.* // *Изв. вузов. Физика.* 2018. Т. 61, № 12-2 (732). С. 64–66.
9. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов А.С., Тихонова Д.Е.* // *Сб. тр. АО «ГНЦ НИИАР».* 2018, № 4. С. 23–28.
10. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю.* // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тез. СПб., 17-21 сентября 2018 г. С. 187.
11. *Bray L.A., Burger L.L., Morgan L.G., Baldwin D.L.* Thermal Release of Volatile Fission Products from Irradiated Nuclear Fuel. Pacific Northwest Laboratory

- Operated for the U.S. Department of Energy by Battelle Memorial Institute, 1983. P. 5–14.
12. *Grosmann L.N., Hegland J.O.* Tritium Distribution in High-Power Zircaloy Fuel Elements: Report GEAP-12205. 1971. doi: 10.2172/4709102.
 13. *Wölfle R., Knieper J., Stöcklin G.* // *Radiochim. Acta.* 1981. Vol. 29. P. 153–157.
 14. *Goode J.H., Cox C.M.* The Distribution of Fission Product Tritium in a Zircaloy-Clad UO₂ Blanket Rod from PWR-1: Report ORNL-TM-2994. 1993. 23 p.
 15. *Устинов О.А., Кащеев В.А., Шадрин А.Ю. и др.* // *Атом. энергия.* 2018. Т. 125, вып. 4. С. 217–222.
 16. *Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
 17. *Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Жителев В.А. и др.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2017. С. 106–108.
 18. *Robinson S., Jubin R., Giaquinto J.* Tritium Behavior in Zircaloy Cladding from Used Light Water Reactor Fuel Rods – 14087 // *WM Symposia.* Phoenix, AZ, March 2–6, 2014. P. 3–11.
 19. *Robinson S., Jubin R., Giaquinto J.* Evaluation of Tritium Content and Release from Pressurized Water Reactor Fuel Cladding. Oak Ridge National Laboratory, 2015. P. 3–12.
 20. *Дмитриева О.С., Лакеев П.В., Макаров А.О., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 103–105.
 21. *Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н. и др.* // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тез. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 274.