

ОКИСЛЕНИЕ ОЯТ ДЕФЕКТНЫХ ТВЭЛОВ РБМК-1000 В УСЛОВИЯХ СУХОГО ХРАНЕНИЯ

© 2022 г. В. И. Безносюк, А. П. Криницын, К. Я. Мишин,
М. М. Металиди, М. В. Никандрова*

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

**e-mail: nikandrova@khlopin.ru*

Поступила в редакцию 16.06.2021, после доработки 17.02.2022, принята к публикации 18.02.2022

Исследовано влияние атмосферы влажного азота с содержанием кислорода 0.08, 0.48, 1.30 об% и температуры 300°C на изменение структуры топливной композиции РБМК-1000 в зависимости от величины дефекта в оболочке твэла. Показано, что при повреждении оболочки твэла площадью свыше 0.8 мм² хранение ОЯТ в азотной атмосфере с содержанием кислорода более 0.5 об% при температуре 300°C приводит к достаточно быстрому окислению топливной композиции до U₃O₈. Таким образом, сухое хранение ОЯТ должно осуществляться без доступа кислорода.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, твэл, сухое хранение, РБМК.

DOI: 10.31857/S0033831122030030, **EDN:** FPOYJW

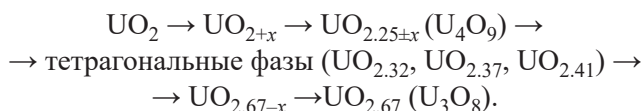
ВВЕДЕНИЕ

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) атомных электростанций требует особого обращения. Находясь в реакторе, тепловыделяющие элементы (твэлы) накапливают большое количество продуктов деления и даже спустя годы после извлечения из активной зоны реактора выделяют тепло: в отсутствие принудительного охлаждения твэлы разогреваются до нескольких сотен градусов. Для обеспечения теплосъема по окончании топливной кампании облученные тепловыделяющие сборки помещают в пристанционные бассейны выдержки – «мокрое» хранилище ОЯТ. В настоящее время принята концепция долговременного хранения ОЯТ в сухих хранилищах с тем, чтобы водоохлаждаемое хранилище было лишь промежуточным этапом перед сухим хранением и переработкой ОЯТ. Хранить отработавшее топливо в сухих хранилищах предполагается до 50 лет и более. Охлаждает сборки наружный воздух, который самотеком поступает по воздуховодам. При этом не требуется принудительной вентиляции: циркуляция воздуха обеспечивается благодаря определенному расположению каналов, а отвод тепла происходит за счет конвек-

тивного теплообмена. По мнению директора изотопно-химического завода Горно-химический комбината И.Н. Сеелева, хранить ОЯТ сухим способом значительно безопаснее и дешевле: в отличие от «мокрого» хранилища здесь отсутствуют расходы на водоснабжение и водоподготовку, не нужно организовывать циркуляцию воды, объект не пострадает при потере электропитания, а от персонала не требуется никаких действий, кроме собственно загрузки ОЯТ. В этом смысле создание сухой технологии – огромный шаг вперед. Однако полностью отказаться от водоохлаждаемого хранилища нельзя: из-за повышенного тепловыделения ОЯТ должно находиться в воде первые 10–15 лет. Только после этого его можно перемещать в сухой зал или отправлять на переработку [1]. Предполагается, что температура сборок ОЯТ РБМК, выгружаемых из «мокрого» хранилища, достигает порядка 300°C, причем значительная часть твэлов в сборках по ряду причин являются негерметичными.

Основным компонентом ОЯТ РБМК, как известно, является диоксид урана. В случае негерметичности твэла в результате воздействия кислорода UO₂ окисляется до U₃O₈, что приводит к увеличению объема топливной матрицы на ≈30%. Процесс

интенсивного окисления диоксида урана начинается при температуре выше 350°C. Однако, даже при 22°C в приповерхностных слоях таблеток UO_2 происходит медленное увеличение стехиометрического коэффициента (соотношение O/U) на 0.003–0.006 от исходного значения в течение 3500 ч [2]. Объемное окисление UO_2 на воздухе начинается при температуре выше 60°C. В интервале температур 165–260°C конечным продуктом окисления является оксид состава $UO_{2.37}$, а в интервале температур 270–800°C – U_3O_8 [2]. Последовательность фазовых переходов в процессе окисления диоксида урана в интервале температур 260–400°C описана в работах [3–5]:



Понижение плотности оксида при переходах UO_2 (10.96 г/см³) → U_4O_9 (11.30 г/см³) → U_3O_8 (8.39 г/см³) достигает ≈25% и является достаточным для превращения керамического оксидного топлива в мелкодисперсный порошок U_3O_8 с размером частиц до нескольких микрон.

На основании выше изложенного и с учетом литературных данных [3–12] можно заключить, что в неповрежденных твэлах, т.е. в атмосфере инертного газа, даже при высоких температурах диоксид урана сохраняет свою структуру и свойства. В дефектных твэлах, напротив, под воздействием кислорода воздуха и влаги при повышенных температурах происходит окисление топливной композиции.

Вместе с тем известно, что механизмы окисления необлученных таблеток UO_2 и ОЯТ несколько различаются: в начале процесса скорость окисления ОЯТ на воздухе выше, чем скорость окисления необлученного топлива, затем она постепенно снижается; конечным продуктом окисления ОЯТ является U_3O_8 , однако возможно образование и U_4O_{9+x} в результате формирования твердого раствора с оксидами неодима и церия, имеющими флюоритовую структуру с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки U_4O_9 . С учетом вышеизложенного данные, полученные в ходе изучения окисления необлученного топлива, не могут быть использованы для предсказания долговременного поведения ОЯТ в аналогичных условиях. В этой связи целью данной работы являлось изучение влияния условий

сухого хранения на окисление ОЯТ в процессе длительной выдержки негерметичных твэлов реакторов типа РБМК-1000. Для моделирования условий сухого хранения образцы облученного топлива выдерживали при температуре 300°C в атмосфере азота с примесью кислорода при различных величинах дефекта оболочки. Полученные результаты вкратце изложены в публикациях [13, 14], подробное их описание и обсуждение приведено ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния атмосферы влажного азота с различным содержанием кислорода, величины дефекта в оболочке твэла и физического состояния образца топлива на скорость окисления облученного диоксида урана проводили в изотермических условиях при температуре 300°C. В ходе экспериментов варьировали содержание кислорода в газовой смеси, а также величину дефекта в оболочке твэла, включая предельные значения (полностью герметичная и абсолютно негерметичная оболочка). В качестве величин, характеризующих влияние перечисленных факторов на окисление ОЯТ, использовали среднюю константу скорости реакции окисления (K) и соотношение O/U в ОЯТ после окисления.

В работе использовали образцы ОЯТ РБМК 1000 Ленинградской АЭС с начальным обогащением порядка 2% и средним выгоранием 19.73 МВт·сут/(кг U), выгруженные из активной зоны реактора в 1976 г. Образцы ОЯТ, предназначенные для газотермических исследований, представляли собой фрагменты облученных твэлов, нарубленные на отрезки длиной ~30 мм (образцы М1–М7, табл. 1). Дополнительно готовили контрольные образцы, предназначенные для проведения «холостых» опытов и представляющие собой образец, загерметизированный с торцов крышками из нержавеющей стали с помощью высокотемпературного герметика (полностью герметичный образец М8, табл. 1), фрагменты таблеток облученных твэлов без оболочки (полностью негерметичные образцы М10 и М12, табл. 1), а также пустую оболочку твэла, тщательно очищенную от облученного топлива механическим способом и предназначенную для учета изменения массы образцов за счет прироста массы оболочки твэла (образец М11, табл. 1).

Таблица 1. Характеристики образцов ОЯТ РБМК-1000

| Образец | Описание образца | Характеристики образца | | | Условия окисления | | |
|---------|--|--------------------------|------------------------|-----------------------|--|--|--|
| | | экспозиционная доза, Р/ч | длина, ^а мм | масса, ^б г | содержание O ₂ в газовой смеси, об. % | температура и время окисления, ^в °С / час | величина дефекта пенала (S), мм ² |
| M1 | Отрезок твэла в пенале | 0.74 | 33.5 | 23.464 | 0.08 | 300 / 3764 | 7.1 ± 0.5 |
| M2 | Отрезок твэла в пенале | 0.57 | 32.0 | 18.509 | 0.08 | 300 / 3764 | 0.8 ± 0.2 |
| M3 | Отрезок твэла в пенале | 0.57 | 32.0 | 17.830 | 0.08 | 300 / 3608 | 0.04 ± 0.04 |
| M4 | Отрезок твэла в пенале | 0.86 | 32.5 | 29.410 | 0.48 | 300 / 3621 | 7.1 ± 0.5 |
| M5 | Отрезок твэла в пенале | 0.90 | 31.5 | 31.023 | 0.48 | 300 / 3621 | 0.8 ± 0.2 |
| M6 | Отрезок твэла в пенале | 0.78 | 32.5 | 28.379 | 0.48 | 300 / 3621 | 0.04 ± 0.04 |
| M7 | Отрезок твэла в открытом виде | 0.16 | 33.1 | 4.218 | 1.30 | 300 / 2620 | — ^г |
| M8 | Отрезок твэла герметизированный с торцов | 0.33 | 32.0 | 9.666 | 1.30 | 300 / 1390 | — ^д |
| M10 | Фрагменты таблеток | 0.33 | — | 10.132 | 1.30 | 300 / 1634 | — ^г |
| M11 | Оболочка твэла | 0.02 | 32.5 | 7.540 | 1.30 | 300 / 2223 | — ^г |
| M12 | Фрагменты таблеток | 0.25 | — | 8.029 | — ^е | 520 / 3.5 | — ^г |

^а Определяли с помощью штангенциркуля 2 класса точности.

^б Определяли с помощью весов II класса точности

^в Определяли с точностью до 0.5 ч.

^г Абсолютно негерметичный образец (т.е. образец без пенала).

^д Полностью герметичный образец.

^е Окисление осуществляли на воздухе.

Подготовленные для газотермических исследований образцы M1–M6 помещали в пеналы из нержавеющей стали диаметром 27 и высотой 38 мм с крышкой на резьбе и алюминиевой прокладкой. В крышках пеналов просверливали отверстия диаметром 0.23, 1.00 и 3.00 мм (диаметр отверстий определяли с помощью штангенциркуля 1 класса точности) и площадью (S) 0.04 ± 0.04, 0.8 ± 0.2 и 7.1 ± 0.5 мм² соответственно, имитирующие негерметичность твэла разной степени. Все пеналы перед началом испытаний прогревали на воздухе при температуре 450–500°C в течение 5 ч до постоянной массы.

Для имитации атмосферы хранения были приготовлены газовые смеси, составы которых соответствовали азоту техническому по ГОСТ 9293–74 раз-

личных марок с содержанием кислорода 0.08 ± 0.03, 0.48 ± 0.07, 1.3 ± 0.2 об%. Газ, подаваемый в реактор со скоростью 1.7 ± 0.2 л/ч, увлажняли барботажем через дистиллированную воду при комнатной температуре до относительной влажности 80–90%, или 0.018–0.021 г/л в пересчете на абсолютную влажность.

Принципиальная схема термоокислительной установки с системой контроля и управления представлена на рис. 1. Установка была смонтирована в защитном пятисекционном боксе и оборудована системой дистанционной подачи и перемещения образцов ОЯТ, а также системами контроля и автоматического поддержания температуры и расхода газа в реакторах. Система контроля температуры в нагревательных устройствах позволяла поддержи-

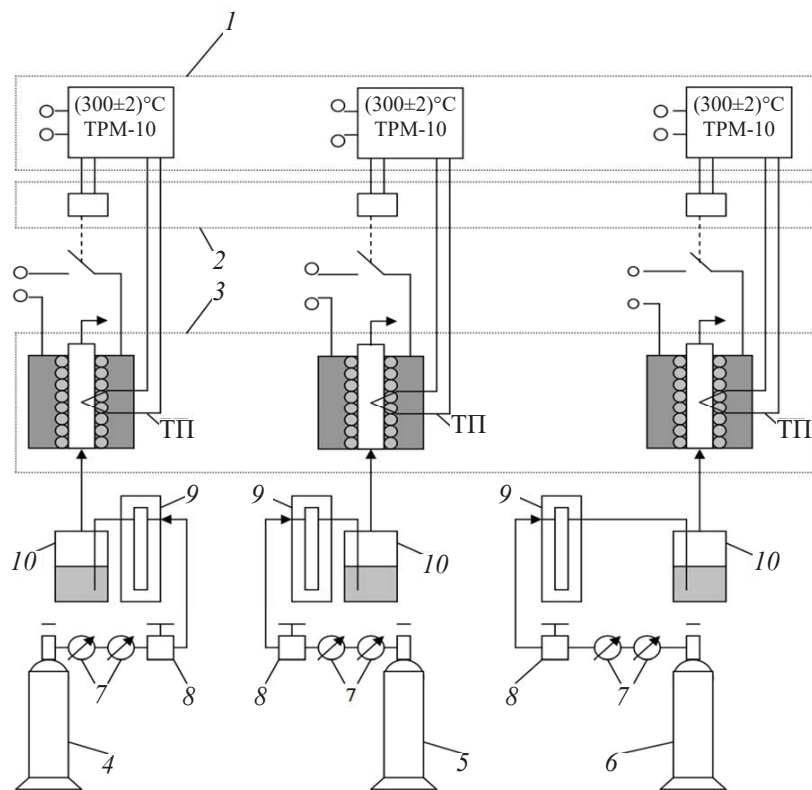


Рис. 1. Схема установки для газотермических испытаний образцов твэлов ОЯТ РБМК-1000. 1 – регуляторы-измерители температуры в печах типа TPM-10; 2 – оптоэлектронные реле включения–выключения нагрева печей-реакторов; 3 – печи-реакторы с образцами твэлов ОЯТ РБМК-1000 (ТП – термопары); 4 – баллон с газовой смесью азот–кислород (0.08 ± 0.03 об%); 5 – баллон с газовой смесью азот–кислород (0.48 ± 0.07 об%); 6 – баллон с газовой смесью азот–кислород (1.3 ± 0.2 об%); 7 – редукторы с манометрами; 8 – вентили тонкой регулировки; 9 – калиброванные дифференциальные водяные манометры для контроля скорости подачи газовых смесей; 10 – барботеры с дистиллированной водой для увлажнения потоков газовых смесей.

вать ее с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$ в течение всего периода испытаний.

Константы скорости реакции окисления ОЯТ рассчитывали по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta m}{m_0 \Delta \tau}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы образца, г; m_0 – начальная масса образца, г; $\Delta \tau$ – время окисления, ч.

Для определения величины Δm в процессе эксперимента через определенные промежутки времени проводили контрольное взвешивание образцов. Для этого прерывали нагрев, образцы охлаждали до комнатной температуры, сохраняя продувку газа через реактор в целях снижения температуры до $140\text{--}150^\circ\text{C}$. Дальнейшее понижение температуры осуществлялось без продувки газа. После достижения комнатной температуры пеналы с образцами извлекали из реакторов и поочередно взвешивали

для определения прироста массы диоксида урана. Массу оболочки учитывали расчетным путем исходя из геометрических размеров отрезка твэла с учетом данных по изменению массы оболочки твэла, освобожденной от топлива при нагревании на воздухе, полученных по результатам экспериментов с образцом М11.

Абсолютные ошибки рассчитанных таким образом констант скорости окисления ОЯТ вычисляли с использованием известных формул для оценки погрешности косвенных измерений:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

$$\Delta y = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n\right)^2}, \quad (2)$$

где Δx_i – абсолютная погрешность определения переменной x .

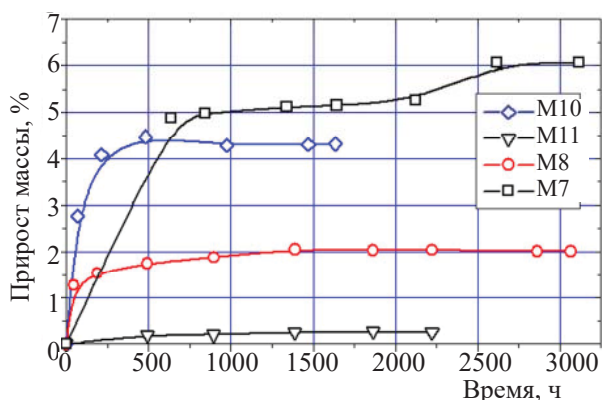


Рис. 2. Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 во фрагментах твэлов (М7 и М8), фрагментах таблеток (М10), а также оболочки твэла (М11) в атмосфере влажного азота, содержащего 1.3 ± 0.2 об% кислорода.

Соотношения О/У рассчитывали из прироста массы образцов после каждого временного интервала окисления. Эти данные являются усредненными по скорости окисления всей массы образца. Теоретически стехиометрический коэффициент должен снижаться по мере удаления от поверхности образца. Доподлинно определить, так это или нет, можно было бы путем определения коэффициента диффузии кислорода в толщу образца, но проведение такого эксперимента в радиохимическом исполнении сопряжено с определенными техническими сложностями, связанными, в частности, с большим количеством пылящих операций и необходимостью использования массивного образца топливного материала. В этой связи с учетом высокой

продолжительности испытаний, измеряемой сотнями и тысячами часов, предполагается, что происходит выравнивание скорости окисления по всей массе образца.

Рентгенофазовый анализ структуры исследуемых образцов после проведения экспериментов проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием CuK_α -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно определяли исходное состояние топливной композиции в исследуемых образцах, т.е. величину возможной доли окисления урана в ОЯТ за время, прошедшее с момента выгрузки топлива из активной зоны реактора. Термическая обработка фрагментов таблеток твэлов без оболочки (образец М12) на воздухе при 520°C в течение 3.5 ч дала прирост массы образцов на 4.05%. Рентгенофазовый анализ показал, что в исходных образцах весь уран находился в форме диоксида. Отсюда следует, что за время хранения окисления топливной композиции не происходило.

На рис. 2 и в табл. 2 представлены данные, полученные в ходе «холостых» опытов по окислению исследуемых образцов в газовой смеси, содержащей 1.3 об% кислорода:

– отрезок твэла в открытом виде (абсолютно негерметичный образец М7);

Таблица 2. Константы скорости окисления ОЯТ РБМК-1000 и оболочки твэла в атмосфере азота, содержащего 1.3 ± 0.2 об% O_2 при 300°C

| Образец | Масса образца, ^а г | Временной интервал, ^б ч | Средние константы скорости реакции K , $\text{г}/(\text{г}_{\text{обр}} \cdot \text{ч})$ | Отношение О/У | Фазовый состав конечного продукта |
|---------|-------------------------------|------------------------------------|--|-----------------|--|
| М7 | 4.218 | 0–200 | $(15.0 \pm 29.6) \times 10^{-5}$ | 2.51 ± 0.03 | U_3O_8 ($\text{UO}_{2.9}$) |
| | | 200–640 | $(4.3 \pm 9.3) \times 10^{-5}$ | 2.82 ± 0.04 | |
| | | 640–2100 | $(0.2 \pm 2.8) \times 10^{-5}$ | 2.87 ± 0.04 | |
| | | 2127–2620 | $(1.6 \pm 2.6) \times 10^{-5}$ | 3.02 ± 0.04 | |
| М8 | 9.666 | 0–45.5 | $(28.0 \pm 56.8) \times 10^{-5}$ | 2.22 ± 0.03 | н/о ^в |
| | | 45.5–493 | $(1.1 \pm 5.2) \times 10^{-5}$ | 2.30 ± 0.03 | |
| | | 493–1390 | $(0.3 \pm 1.9) \times 10^{-5}$ | 2.35 ± 0.03 | |
| М10 | 10.132 | 0–66 | $(41.9 \pm 37.4) \times 10^{-5}$ | 2.37 ± 0.03 | U_3O_8 , О/У = 2.73, $d = 8.40 \text{ г}/\text{см}^3$ |
| | | 66–214 | $(8.8 \pm 11.5) \times 10^{-5}$ | 2.55 ± 0.04 | |
| | | 214–480 | $(1.5 \pm 1.5) \times 10^{-5}$ | 2.75 ± 0.04 | |
| | | 500–1634 | | 2.73 ± 0.04 | |

^а Определяли с помощью весов II класса точности.

^б Определяли с точностью до 0.5 ч.

^в Не определяли.

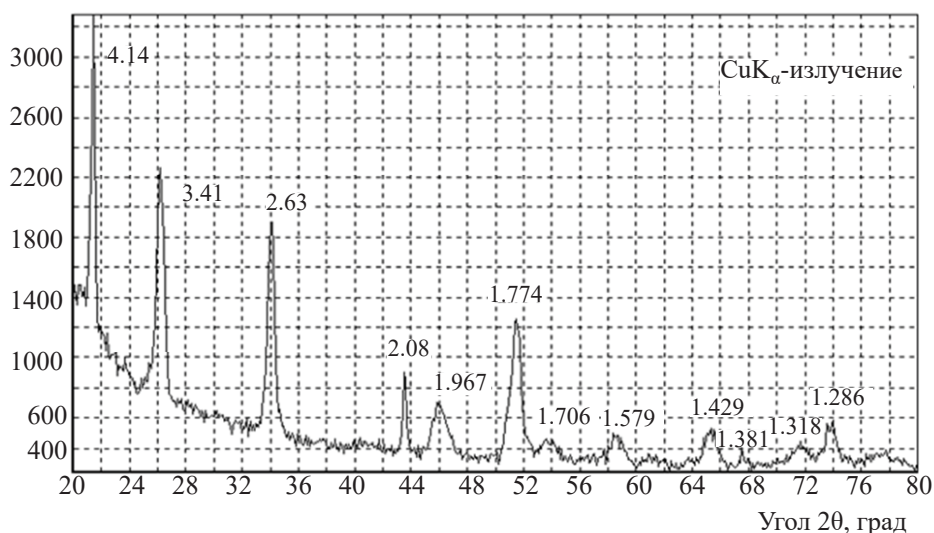


Рисунок 3. Дифрактограмма образца ОЯТ (образец М10). Фазовый состав – U_3O_8 (#31-1425), гексагональная сингония, плотность 8.40 г/см^3 , эффективный размер кристаллитов 300 \AA по направлению $00L$ и 200 \AA по другим направлениям. $CuK\alpha$ -излучение

- отрезок твэла, герметизированный с торцов (полностью герметичный образец М8);
- фрагменты таблеток облученного топлива размером $\sim 2\text{--}5 \text{ мм}$ (образец М10);
- оболочка твэла, освобожденная от облученного топлива (образец М11).

Отрезок оболочки твэла, освобожденной от облученного топлива (образец М11), использовавшийся для проведения газотермических испытаний, был взят из того же твэла, что и все исследованные нами образцы ОЯТ РБМК-1000. Циркониевая оболочка была тщательно очищена в защитном боксе от топлива механическим способом с последующей протиркой тканью внутренних и внешних поверхностей для удаления пылеобразных остатков ОЯТ. Изменение массы образца оболочки в ходе газотермических испытаний в указанных выше условиях протекало в очень незначительной степени (М11, рис. 2): за 2223 ч прирост массы оболочки составил всего 19 мг (0.25%). Отсюда следует, что прирост массы за счет доокисления материала оболочки твэла при длительных испытаниях является незначительным и может не учитываться при определении изменения массы исследуемых образцов в ходе газотермических испытаний.

Окисление фрагмента топливной таблетки без оболочки (М10, рис. 2), как и следовало ожидать, происходит с наиболее высокой начальной скоростью из всех рассматриваемых в данной серии экспериментов образцов. После первых 500 ч испыта-

ний прирост массы образца М10 стабилизировался на уровне 4.31% при конечном соотношении O/U , равном 2.73. Это соответствует соотношению O/U в закиси-оксида урана состава U_3O_{8+x} , наличие которой подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 3).

При окислении отрезка твэла, открытого с торцов (абсолютно негерметичный образец М7), уже за первые 640 ч газотермических испытаний прирост массы образца достигает 5.26% (соотношение $O/U = 2.82$). Затем изотерма выходит на плато с небольшим подъемом вплоть до 2400 ч нагревания, после чего следует быстрый прирост массы с 5.26 до 6.05%. При этом соотношение O/U меняется от 2.87 до 3.02. Полученные в эксперименте столь высокие значения прироста массы и, соответственно, соотношения O/U противоречат результатам рентгенофазового анализа, согласно которым конечным продуктом окисления является U_3O_8 . Предполагается возможность образования описанного в литературе соединения $UO_{2.9}$ оливково-зеленого цвета с такой же, как у $\alpha\text{-}U_3O_8$, плотностью (8.42 г/см^3) и с такой же -орторомбической- структурой. Инструментальная проверка этого предположения не проводилась ввиду технической сложности проведения работ с ОЯТ. Соединение $UO_{2.9}$ было впервые обнаружено при нагревании аморфного UO_3 на воздухе при 520°C [6].

Таблица 3. Зависимость констант скорости реакции окисления ОЯТ РБМК-1000 от состава газовой фазы и величины дефекта оболочки твэла, г/(г_{обр.}·ч)

| Содержание O ₂ в газовой фазе, об% | Площадь отверстия в пенале, мм ² | | |
|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | 0.04 | 0.8 | 7.1 |
| 0.08 ± 0.03 | $(1.7 \pm 2.8) \times 10^{-5}$ | $(0.1 \pm 1.5) \times 10^{-5}$ | $(0.5 \pm 3.1) \times 10^{-6}$ |
| 0.48 ± 0.07 | $(0.4 \pm 2.3) \times 10^{-5}$ | $(6.0 \pm 7.8) \times 10^{-7}$ | $(2.0 \pm 2.6) \times 10^{-7}$ |

Таблица 4. Зависимость отношения O/U от состава газовой фазы и величины дефекта оболочки твэла

| Содержание O ₂ в газовой фазе, об% | Площадь отверстия в пенале, мм ² | | |
|---|---|-------------|-------------|
| | 0.04 | 0.8 | 7.1 |
| 0.08 ± 0.03 | 2.74 ± 0.04 | 2.77 ± 0.04 | 2.69 ± 0.04 |
| 0.48 ± 0.07 | 2.56 ± 0.04 | 2.80 ± 0.04 | 2.77 ± 0.04 |

Окисление топлива в отрезке твэла, загерметизированного с торцов (образец М8), вероятно, объясняется поступлением кислорода через микротрещины герметизированного слоя. На начальной стадии окисления происходит с относительно высокой скоростью, затем процесс резко замедляется и изотерма окисления, начиная с 1400 ч экспозиции и вплоть до 3870 ч, имеет вид строго горизонтальной прямой. Это может свидетельствовать о стабилизации химического состояния ОЯТ на стадии образования тетрагональных структур U₄O_{9+x} (O/U = 2.30 и 2.35) или об образовании плотного слоя продуктов окисления, который способен препятствовать диффузии молекул кислорода к оставшейся неокисленной части топливной композиции.

Экспериментальные данные, демонстрирующие динамику процесса окисления топливной компози-

ции в изотермических условиях в зависимости от степени негерметичности исследуемых образцов, представлены на рис. 4, 5 и в табл. 3, 4.

При рассмотрении результатов окисления образцов в пеналах с различными диаметрами отверстий видно, что в исследованном диапазоне концентраций кислорода окисление UO₂ до U₃O₈ происходит в случае значительных повреждений оболочки (площадь отверстия более 0.8 мм²). При площади дефекта оболочки менее 0.04 мм² (заданный диаметр отверстия в пенале 0.23 мм) окисление диоксида урана до U₃O₈ за 3000 ч происходит не полностью. Это подтверждается результатами гравиметрического (образцы М3 и М6, рис. 4 и 5) и рентгенофазового анализов. И только по истечении 3500 ч наблюдается увеличение массы образцов в этих пеналах, соответствующее окислению UO₂ до U₃O₈. С точки

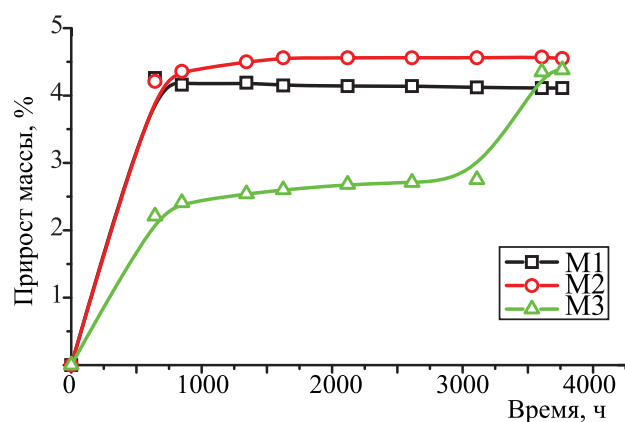
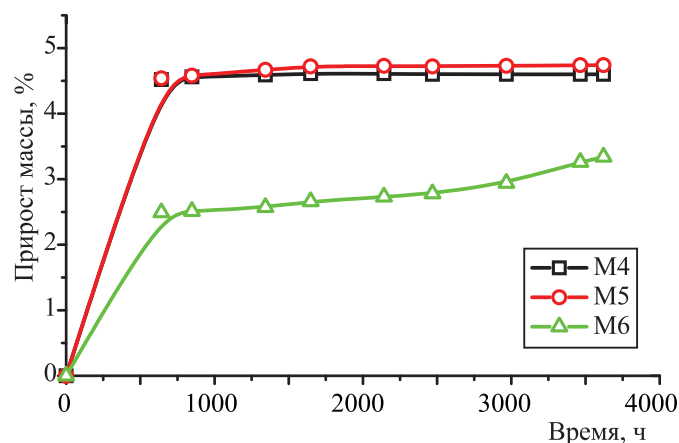
**Рис. 4.** Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 в атмосфере влажного азота, содержащего 0.08 ± 0.03 об% кислорода, в пеналах с отверстиями диаметром: образец М1 – 3.0, М2 – 1.0, М3 – 0.23 мм.**Рис. 5.** Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 в атмосфере влажного азота, содержащего 0.48 ± 0.07 об% кислорода, в пеналах с отверстиями площадью: образец М4 – 7.0, М5 – 0.8, М6 – 0.04 мм².

Таблица 5. Коэффициенты парной корреляции изменяющихся параметров эксперимента

| Параметры эксперимента | Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2} | Константа скорости окисления k | Отношение O/U | Площадь отверстия в пенале S |
|--|--|----------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2} | 1 | | | |
| Константа скорости окисления k | -0.38 ^a | 1 | | |
| Отношение O/U | -0.15 | -0.09 | 1 | |
| Площадь отверстия в пенале S | 5.85×10^{-17} | -0.48 | 0.14 | 1 |

^a при $r_{xy} = 0$ связь между x и y отсутствует; при $r_{xy} = +1$ между x и y существует строгая положительная связь (при росте одной из величин возрастает и другая); при $r_{xy} = -1$ между x и y существует строгая отрицательная связь (при увеличении одной из величин другая уменьшается); при $-1 < r_{xy} < +1$ о корреляции судят лишь с точки зрения большей или меньшей вероятности.

Таблица 6. Результаты расчета величин t

| Параметры эксперимента | Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2} | Константа скорости окисления k | Отношение O/U | Площадь отверстия в пенале S |
|--|--|----------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2} | 1 | | | |
| Константа скорости окисления k | -0.82 | 1 | | |
| Отношение O/U | -0.30 | -0.17 | 1 | |
| Площадь отверстия в пенале S | 1.17×10^{-16} | -1.09 | 0.28 | 1 |

зрения предполагаемой продолжительности сухого хранения ОЯТ эта величина пренебрежимо мала. Вместе с тем, соответствующие данные могут быть использованы в логистических расчетах, при подготовке методик проведения экспертизы и оценки безопасности хранилища ОЯТ «сухого» типа, при формировании перечня проектных и запроектных аварий на таком объекте и т.п.

Кинетика окислительного взаимодействия топлива с азотно-кислородными газовыми смесями, содержащими 0.08 и 0.48 об% кислорода, в случае использования пеналов с площадью отверстий 0.8 и 7.1 мм², аналогична (образцы М1, М2, рис. 4; М4, М5, рис. 5).

Для статистической проверки описанных выше предположений был проведен корреляционно-регрессионный анализ полученного массива экспериментальных данных. Данный метод позволяет корректно сравнить между собой полученные экспериментальные данные с использованием статистических критериев, а также установить математическую форму зависимости измеряемой физической величины от влияющих на нее параметров эксперимента, т.е. построить уравнение регрессии $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, и включает вычисление коэффициентов корреляции и оценку их статистической значимости, вычисление коэффициентов регрессии, оценку их значимости и степени адекватности математической модели в целом [16]. Все необхо-

димые расчеты проводили с использованием стандартных средств MS Excel.

Методика проведения корреляционного анализа и расчета коэффициентов корреляции подробно описана в работах [16, 17]. Данный метод позволяет установить с некоторой наперед заданной вероятностью наличие или отсутствие линейной связи между исследуемыми параметрами x и y . Для этого рассчитывали коэффициенты парной корреляции r_{xy} для всех переменных, значения которых приведены в табл. 3 и 4. Полученные значения коэффициентов парной корреляции приведены в табл. 5.

Статистическую проверку полученных значений проводили с использованием таблицы теоретических значений распределения коэффициента корреляции, приведенной в монографии [17]. В результате при проверке гипотезы о наличии линейной корреляции между рассматриваемыми параметрами для всех пар значений был получен отрицательный ответ – линейная связь между ними отсутствует. Однако это может означать возможное наличие нелинейной зависимости между исследуемыми величинами. В этом случае критерием независимости пар величин, между которыми не оказалось линейной корреляционной связи, служила величина t , которая следует распределению Стьюдента с $(n - 2)$ степенями свободы (4):

$$t = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}}. \quad (3)$$

Если вычисленное значение t больше табличного при заданном уровне значимости, то гипотеза об отсутствии парной корреляции отвергается. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 6.

Полученные результаты позволяют утверждать наличие обратно пропорциональной нелинейной корреляционной связи между следующими параметрами: k и V_{O_2} , а также k и S . Другими словами, с вероятностью $P > 0.50$ чем выше содержание кислорода в газовой фазе, тем ниже скорость реакции окисления топливной композиции; с вероятностью $P > 0.60$ чем больше площадь отверстия в пенале, тем ниже скорость реакции окисления топливной композиции. Возможно, это явление связано со значительной «пассивацией» поверхности исследуемого образца при повышенном содержании кислорода в газовой фазе и повышенной кратности газообмена на границе раздела фаз, препятствующей дальнейшему объемному окислению топливной композиции. Но это предположение требует дополнительной проверки.

Математическая модель процесса окисления топливной композиции представлена в виде уравнения множественной регрессии вида (4):

$$y = b_0 + b_1 \cdot \ln x_1 + b_2 \cdot \ln x_2 + \dots + b_k \cdot \ln x_k, \quad (4)$$

где y – результирующая функция; b_0 – свободный член уравнения регрессии; b_1, b_2, \dots, b_k – коэффициенты регрессии; x_1, x_2, \dots, x_k – независимые переменные. В качестве результирующей функции было выбрано конечное соотношение О/У. Независимыми переменными являлись продолжительность окисления t (ч), степень негерметичности образца S (мм²) и содержание кислорода в газовой смеси V_{O_2} (об%). Коэффициенты уравнения множественной регрессии вычисляли методом наименьших квадратов.

По результатам расчетов было получено уравнение множественной регрессии, которое записывается в явном виде как (5)

$$O/U = 1.95 + 0.10 \cdot \ln(t) + 0.02 \cdot \ln(S) + 0.01 \cdot \ln(V_{O_2}). \quad (5)$$

Множественный коэффициент корреляции для данного уравнения составляет 0.83, что свидетель-

ствует о тесной связи между учтенными в уравнении переменными и результирующей функцией. Между тем, оценка статистической значимости коэффициентов уравнения с использованием t -критерия Стьюдента показала, что влияние содержания кислорода в газовой смеси на конечное соотношение О/У статистически незначимо с надежностью 95%. С точки зрения статистической обработки полученных экспериментальных данных отсюда следует, что уравнение множественной регрессии можно упростить до (6)

$$O/U = 1.95 + 0.10 \cdot \ln(t) + 0.02 \cdot \ln(S) \quad (6)$$

без ущерба для точности результатов расчета. Что касается отсутствия влияния содержания кислорода на конечное соотношение О/У, данный факт означает, что окисление топливной композиции происходит в любом случае, даже при самом минимальном содержании кислорода в газовой смеси. Таким образом, сухое хранение ОЯТ должно быть организовано таким образом, чтобы полностью исключить контакт твэлов с кислородом воздуха.

Ошибка аппроксимации полученного уравнения, т.е. среднее отклонение расчетных значений результирующей функции от фактических, рассчитывали по формуле (7):

$$\bar{A} = \frac{\sum |y_i - y_x|}{n} \times 100\%, \quad (7)$$

где y_i и y_x – экспериментальное и рассчитанное по уравнению множественной регрессии значение результирующей функции соответственно, n – количество экспериментов. Результат расчета ошибки аппроксимации составил 4.81%, что свидетельствует об адекватности выведенного уравнения.

Найденные коэффициенты уравнения линейной регрессии характеризуют интенсивность влияния отдельных параметров уравнения регрессии на результирующую функцию. Поскольку независимые переменные, вошедшие в состав уравнения линейной регрессии, характеризуются различными единицами измерения, для оценки влияния их изменения на величину результирующей функции используют коэффициенты эластичности k , которые показывают, на сколько процентов изменится значение функции отклика при изменении параметра x на 1% при постоянстве остальных параметров (8):

$$\bar{k} = \frac{\partial y}{\partial x} \cdot \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \quad (8)$$

Расчеты показали, что коэффициенты эластичности переменных t и S составляют 0.039 и 0.008 соответственно. Это означает, что чем выше продолжительность окисления и степень негерметичности образца, тем выше конечное соотношение О/У. При этом наиболее существенное влияние на результирующую функцию оказывает именно продолжительность окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что хранение ОЯТ РБМК-1000 в азотной атмосфере, содержащей кислород, при температуре 300°C в случаях площади повреждения оболочки ≥ 0.8 мм² приводит к заметному окислению топливной композиции. Решающее влияние на конечное соотношение О/У оказывает продолжительность окисления: между этими двумя величинами наблюдается прямо пропорциональная зависимость. В случае отклонения перечисленных условий хранения ОЯТ РБМК-1000 в сторону увеличения хранения твэлов должно осуществляться в бескислородной атмосфере.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Балину Н.Д. за организацию экспериментальной части работы, а также Алою А.С и Кольцовой Т.А. за выполнение рентгенофазовых исследований и обсуждение результатов работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сеелев И.Н. Как хранят отработавшее ядерное топливо, а, главное, зачем? <https://www.atomic-energy.ru/SMI/2018/04/09/84831>. Дата обращения 23.03.2021 г.
2. Ракитская Е.М., Панов А.С. // Атом. энергия. 2000. Т. 89, № 5. С. 372.
3. Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В. Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
4. Gilbert E.R., White G.D., Knox C.A. // Workshop on Irradiate Fuel Storage Operating Experience and Development Programs. Toronto, ON (Canada), Oct. 17–18, 1984. P. 551.
5. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Крилицын А.П., Федоров Ю.С., Любцев Р.И. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 4. С. 334–338.
6. Переработка облученного топлива методом летучести фторидов (Информационный бюллетень по материалам зарубежной печати. ГКАЭ СССР, ЦНИИАтоминформ) / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1971. С. 30.
7. Einziger R.E., Thomas L.E., Buchanan H.C., Stout R.B. // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 190. P. 53.
8. Colmenares C.A. // Prog. Solid State Chem. 1984. Vol. 15. P. 257.
9. Stout R.B., Kansa E., Einziger R.E., Buchanan H.C., Thomas L.E. // Proc. 2nd Int. High-Level Radioactive Waste Management Conf. Las Vegas, Nevada, 1991. P. 103.
10. Hastings I.J., Mizzan E., Ross A.M., Novak J., Chenier R.J. // Nucl. Technol. 1983. Vol. 63, N 2. P. 254.
11. McEachern R.J., Taylor P.A. // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 209, N 3. P. 270.
12. Kim R.-S., You G.-S., Min D.K., Ro S.G., Kim E.K. // J. Korean Nucl. Soc. 1997. Vol. 29, N 2. P. 93.
13. Aloy A.S., Sapozhnikova N.V. Influence of Radiation, Environment and Temperature on the Interaction of the Spent Fuel RMBK-1000 and Borosilicate Glasses under Simulated Repository Conditions. https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TE_1563_CD/PDF/Part_one_together.pdf. Дата обращения 23.03.2021 г.
14. Aloy A. // Spent Fuel and High Level Waste: Chemical Durability and Performance under Simulated Repository Conditions. Results of a Coordinated Research Project 1998–2004: IAEA-TECDOC-1563.. Vienna, Austria: IAEA, 2007. P. 13.
15. Papaioannou D., Hollas S., Rondinella V.V., Sasahara A. // Top Fuel 2012 (Spent Fuel and Transportation). Manchester (UK), Sept. 2–6, 2012. P. 5.
16. Никандрова М.В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла. Дис. ... к.х.н. СПб.: СПбГУ, 2016. С. 155.
17. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.