

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ВЫХОДА РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С РАЗРУШЕННЫМ ОЯТ ВВЭР ВО ВРЕМЯ И ПОСЛЕ ОСУШКИ

Гаязов А.З.¹, Лещенко А.Ю.¹, Смирнов В.П.¹, Звир Е.А.², Ильин П.А.², Теплов В.Г.²

¹АО НПФ «Сосны»,

433507, Ульяновская обл., г. Димитровград, пр. Димитрова, д. 4а

²АО «ГНЦ НИИАР»,

433510, Ульяновская обл., г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9



Приведены результаты экспериментов по исследованию сушки разрушенного ОЯТ ВВЭР после хранения во влажной среде с целью обоснования пожаровзрывобезопасности герметичных пеналов с осушенным ОЯТ при транспортировании, хранении и переработке. На этапе выдержки ОЯТ в растворе борной кислоты в экспериментах определены концентрации урана, плутония и удельная активность продуктов деления в растворе модельных пеналов с ОЯТ. Произведена термовакуумная сушка пеналов с ОЯТ и определены параметры сушки (температура, остаточное давление, скорость сушки), выход водорода и активности ⁸⁵Kr в процессе сушки, а также аэрозольный выход радионуклидов на фильтры системы термовакуумной сушки ОЯТ. Исследовано накопление водорода в герметичном модельном пенале с осушенным ОЯТ вследствие радиолиза гидратированных продуктов коррозии оксидного ОЯТ, а также изучен выход газообразных продуктов деления (ГПД) в объем пенала. Произведена расчетная оценка количества гидратированных продуктов коррозии оксида урана после хранения в водной среде и определен их химический состав после проведения термовакуумной сушки. Полученные данные могут использоваться для обоснования пожаровзрывобезопасности технологии сушки разрушенного влажного ОЯТ и обращения с осушенным ОЯТ при транспортировке и хранении.

Ключевые слова: ВВЭР, хранение ОЯТ, пожаровзрывобезопасность, разрушенное ОЯТ, термовакуумная сушка, радиолиз, водород, продукты коррозии.

Для цитирования: Гаязов А.З., Лещенко А.Ю., Смирнов В.П., Звир Е.А., Ильин П.А., Теплов В.Г. Исследование образования горючих газов и выхода радионуклидов при обращении с разрушенным ОЯТ ВВЭР во время и после сушки. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2024. – № 2. – С. 59–73. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.05>

© Гаязов А.З., Лещенко А.Ю., Смирнов В.П., Звир Е.А., Ильин П.А., Теплов В.Г., 2024

ВВЕДЕНИЕ

Правила пожаровзрывобезопасности ограничивают концентрацию горючих веществ в газовых средах [1]. Для отработавшего ядерного топлива, находящегося во влажных средах, – это водород или его соединения, образующиеся либо путем прямого радиолиза воды, либо путем окисления ОЯТ, стимулированного радиацией [2, 3].

В процессе обращения с ОЯТ регулярно возникает необходимость размещения его в герметичных пеналах в течение времени много большего, чем требуется для накопления взрывоопасной концентрации горючих газов [1, 2]. Для увеличения продолжительности безопасного нахождения ОЯТ в пеналах используют катализаторы дожигания водорода [4]. Однако в работах [2, 3] показано, что в случае негерметичного ОЯТ практически весь кислород расходуется на окисление топлива, а значит, катализатор не эффективен. Значительно увеличить время безопасного обращения с герметичными пеналами с ОЯТ может помочь сушка и прокалка. В процессе сушки можно удалить сорбированную в материале воду, а при прокалке на более высокой температуре можно также удалить и химически связанную воду [5]. Химически связанная вода в разрушенном ОЯТ после его осушки может содержаться в гидратированных продуктах коррозии UO_2 , а также в борной кислоте, которую добавляют для обеспечения ядерной безопасности при хранении ОЯТ под слоем воды.

С целью получения экспериментальных данных, необходимых для обоснования безопасных режимов транспортировки ОЯТ на переработку, была проведена серия экспериментов, состоящая из установочных экспериментов и экспериментов по осушке ОЯТ после хранения в воде в модельном пенале, которая была реализована в радиационно-защитных камерах отделения реакторного материаловедения АО «ГНЦ НИИАР».

В экспериментах первого уровня было определено наиболее консервативное состояние разрушенного ОЯТ относительно накопления радиолитических газов для всего спектра возможной загрузки пеналов разрушенным ОЯТ ВВЭР, которое было выбрано для проведения дальнейших экспериментов второго уровня.

В экспериментах второго уровня были получены кинетики выхода водорода и ГПД в свободный объем пенала в зависимости от количества оставшейся воды и температуры окружающей среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ УСТАНОВОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Цель установочных экспериментов – определить состояние ОЯТ ВВЭР-440, которое обеспечит получение консервативных результатов по выходу радиолитических газов в экспериментах на модельных пеналах.

В установочных экспериментах оценивалось влияние на радиолиз следующих факторов:

- соотношения между массами ОЯТ и конструкционных материалов;
- степени фрагментации конструкционных материалов;
- локальной глубины окисления циркония;
- степени фрагментации топливных таблеток.

В установочных экспериментах было проведено сравнение количества и состава газов в пяти герметичных ампулах, заполненных влажным ОЯТ в различном состоянии. Для получения зависимостей количества образовавшихся газов от времени нахождения ампул

в герметичном состоянии было заполнено три комплекта из пяти ампул. На установке лазерного прокола твэлов первый комплект из пяти ампул был проколот через месяц, второй – через два месяца, а третий – через три месяца после герметизации. Анализ состава газа в ампулах проводили на газовом масс-спектрометре МИ1201Э.

Для проведения установочных экспериментов были отобраны три твэла из ТВС ВВЭР-440 со средним выгоранием 27,62 МВт·сут/кгU. Из твэлов были приготовлены фрагменты твэлов и таблеток, а также измельченная фракция ОЯТ. Фракции фасовались по контейнерам для дальнейшего размещения в ампулах. В некоторые контейнеры добавлялись фрагменты необлученной неокисленной или полностью окисленной оболочки. Состав ОЯТ в ампулах указан в табл. 1.

Таблица 1

Состав ОЯТ в ампулах

Комплект	№ ампулы	Вид загруженного ОЯТ	Масса ОЯТ, г	Масса UO ₂ , г	Масса Zr или ZrO ₂ , г	Масса H ₂ O, г
1	1	Три фрагмента твэла	166,9	131,5	35,4	1,4
	2	Фракция UO ₂ с размером частиц 0,1 мм < d < 2,5 мм	166	166	0	6,9
	3	Фрагменты таблеток UO ₂	165,8	165,8	0	3
	4	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты Zr	166,8	131,3	35,5	3,1
	5	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты ZrO ₂	166,6	131,2	35,4	4,6
2	6	Три фрагмента твэла	170,6	134,8	35,8	1,3
	7	Фракция UO ₂ с размером частиц 0,1мм < d < 2,5мм	170,4	170,4	0	8,2
	8	Фрагменты таблеток UO ₂	170,4	170,4	0	2,4
	9	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты Zr	170,7	135	35,7	1,3
	10	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты ZrO ₂	170,3	134,6	35,7	4,3
3	11	Три фрагмента твэла	169,1	133,3	35,8	0,6
	12	Фракция UO ₂ с размером частиц 0,1мм < d < 2,5мм	169	169	0	7,3
	13	Фрагменты таблеток UO ₂	169,2	169,2	0	1,8
	14	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты Zr	169,1	133,4	35,8	2
	15	Фрагменты таблеток UO ₂ + фрагменты ZrO ₂	169,1	133,3	35,8	3

Контейнер помещался в емкость с раствором борной кислоты. После выдержки в течение суток раствор борной кислоты сливался через сливной вентиль емкости. После этого проводилась дополнительная продувка (осушка) емкости аргоном в течение часа с расходом ~3 л/мин при температуре 26°С в одинаковом режиме для всех контейнеров. После продувки контейнер вынимался, взвешивался, и вычислялась масса оставшейся воды в контейнере. Далее контейнер размещался в ампуле, которая три раза последовательно вакуумировалась и заполнялась аргоном, а потом герметично заваривалась.

ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ И РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показал, что при одинаковом режиме сушки контейнеров с ОЯТ наибольшее количество влаги осталось в контейнерах, загруженных измельченной фракцией UO_2 . Отношение массы воды к массе ОЯТ в этих контейнерах больше 4%. Наименьшее количество воды осталось в контейнерах, загруженных фрагментами твэлов.

В таблице 2 приведены результаты измерений количества и состава газов в ампулах после окончания испытаний.

Таблица 2

Количество и состав газов в ампулах после окончания испытаний

№ ампулы	Вид загруженного ОЯТ	Давление газа, атм	Объем при н.у. см ³					
			H ₂	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Xe
1	Три фрагмента твэла	1,28	0,013	73,98	18,09	62,91	0,098	2,237
2	Фракция UO_2 с размером частиц $0,1 \text{ мм} < d < 2,5 \text{ мм}$	1,31	0,581	2,844	0,161	149,8	<0,001	0,608
3	Фрагменты таблеток UO_2	0,88	0,663	1,533	0,088	104,1	<0,001	0,113
4	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты Zr	1,32	0,64	1,755	0,051	155,7	<0,001	0,109
5	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты ZrO_2	1,31	1,29	1,367	0,092	152,8	<0,001	0,572
6	Три фрагмента твэла	1,25	0,158	12,32	0,825	133,213	0,414	1,497
7	Фракция UO_2 с размером частиц $0,1 \text{ мм} < d < 2,5 \text{ мм}$	1,35	6,296	10,209	0,468	134,545	0,511	2,31
8	Фрагменты таблеток UO_2	1	1,205	1,583	0,034	117,272	0,186	0,265
9	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты Zr	1,48	0,158	8,975	0,127	165,663	0,569	0,473
10	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты ZrO_2	1,37	0,239	6,9	0,037	151,472	0,487	0,144
11	Три фрагмента твэла	1,33	0,05	3,313	0,57	153,415	0,009	1,878
12	Фракция UO_2 с размером частиц $0,1 \text{ мм} < d < 2,5 \text{ мм}$	1,35	1,769	5,262	0,583	149,973	0,041	1,046
13	Фрагменты таблеток UO_2	1,23	0,359	6,307	0,121	144,783	0,002	0,565
14	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты Zr	1,3	0,073	7,331	0,654	148,565	0	0,315
15	Фрагменты таблеток UO_2 + фрагменты ZrO_2	1,26	0,021	29,293	2,762	116,01	0	0,186

Из таблицы 2 следует, что в первой серии ампул, которые находились в герметичном состоянии в течение месяца, наибольшее количество водорода образовалось в ампуле, заполненной фрагментами таблеток UO_2 и полностью окисленным цирконием. Во второй и третьей сериях ампул, которые находились в герметичном состоянии в течение двух и трех месяцев соответственно, наибольшее количество водорода образовалось в ампулах, заполненных фракцией UO_2 с размером частиц от 0,1 до 2,5 мм. Содержание водорода в ампуле № 1 было сравнимо с фоновым значением. Во всех ампулах был обнаружен ксенон, что свидетельствует об окислении UO_2 . При промывке ампул аргоном не удалось полностью удалить воздух, поэтому в ампулах присутствует азот.

Результаты установочных экспериментов показали, что для получения консервативных результатов при исследовании поведения топлива в герметичных пеналах модельные пеналы должны быть загружены фракцией UO_2 с размером частиц от 0,1 до 2,5 мм.

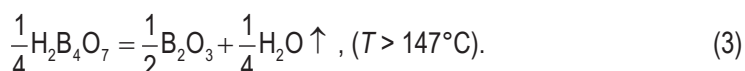
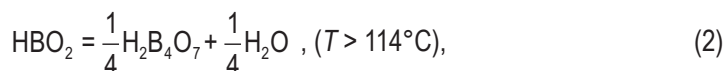
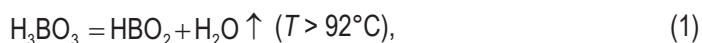
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ОСУШКЕ МОДЕЛЬНЫХ ПЕНАЛОВ С ИМИТАТОРАМИ ОЯТ

Эксперименты на лабораторном стенде по осушке модельных пеналов с имитаторами ОЯТ проводились в АО «ГНЦ НИИАР» с целью выбора оптимального способа сушки модельных пеналов. В качестве имитаторов ОЯТ использовались засыпки из фарфора электротехнического литейного (ФЭЛ), из окисленных и раскрошенных необлученных оболочек твэлов (ZrO_2), в виде заглушенных снизу неокисленных фрагментов оболочки твэлов (НО) и в виде заглушенных снизу окисленных фрагментов оболочки твэлов (ОО). Проверялись два метода осушки: сушка горячим газом (СГГ) и сушка термовакуумная (СТВ). Выемные части с засыпкой имитатора ОЯТ взвешивались до и после проведения эксперимента по осушке. Пенал заполнялся дистиллированной водой или раствором борной кислоты с концентрацией 24 г/л. Во время сушки контролировалась температура на стенках и внутри пенала.

Основные технологические параметры и результаты экспериментов по осушке имитаторов ОЯТ сведены в табл. 3.

Из таблицы 3 можно видеть, что сушка горячим газом засыпки из ФЭЛ проходит медленнее термовакуумной сушки, поэтому было принято решение в дальнейшем осушку проводить только термовакуумным способом, тем более, что при сушке горячим газом в пенале присутствует избыточное давление, в отличие от термовакуумной сушки, при которой в пенале всегда разряжение. Разряжение в пенале обеспечивает отсутствие выхода продуктов деления в окружающую среду при гипотетической разгерметизации пенала. Также поток газа из пенала при сушке горячим газом значительно выше, чем при термовакуумной сушке, а, следовательно, вынос частиц ОЯТ будет проходить интенсивнее.

В результате взвешивания выемных частей с имитирующими засыпками до замачивания и после осушки была обнаружена разница в весе от 11 до 24 г для экспериментов с использованием раствора борной кислоты вместо дистиллированной воды. Борная кислота в сухом виде при нагревании разлагается до борного ангидрида в несколько этапов [6–8]:



При превращении в борный ангидрид сухая борная кислота теряет 43,7 % массы. Как следует из табл. 3, разница массы выемной части пенала с осушенным продуктом до и после эксперимента практически соответствует (даже немного больше) расчетной разнице массы загруженной в пенал H_3BO_3 и соответствующей ей при полном разложении до B_2O_3 . Из этого следует, что выбранный режим термовакуумной сушки пеналов в конечном итоге приводит к полному разложению борной кислоты и, соответственно, к отсутствию источника химически связанной воды в качестве H_3BO_3 . Небольшое превышение

Количество и состав газов в ампулах после окончания испытаний

Номер эксперимента	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12	1.13
Тип загрузки модельного пенала	ФЭЛ	ФЭЛ	ФЭЛ	ФЭЛ	ОО	ОО	ФЭЛ	ZrO ₂	ФЭЛ	ZrO ₂	НО	ОО	НО
Концентрация борной кислоты, г/л							24	24	24	24			
Объем воды, залитой в пенал, мл	2261	2265	2267	2258	3089	3083	2171	2399	2174	2413	3042	3081	3059
Объем воды, слитой из пенала, мл	1620	1658	1604	1581	2298	2231	1392	1693	0	0	2337	0	0
Объем воды в пенале перед осушкой, мл	641	607	663	677	791	852	779	706	2174	2413	705	3081	3059
Способ осушки	СГГ	СГГ	СТВ	СТВ	СГГ	СТВ	СТВ	СТВ	СТВ	СТВ	СТВ	СТВ	СТВ
Расход газа через пенал, л/мин (при н.у.)	59,3	102,5			103,4								
Температура газа, подаваемого в пенал, °С	147	147			147								
Температура на корпусе пенала, °С	147	147	161	161	147	161	161	161	161	161	161	161	161
Объем конденсата в приемной емкости, мл	637	605	626	625	786	788	716	647	2156	2395	657	3077	3051
Время сушки, ч	6,8	6	5,1	5,1	6,1	6,4	5,8	4,8	8	8,1	5,0	9,8	9,3
Скорость сушки, мл/ч	94	101	123	123	129	123	123	135	270	296	131	314	328
Масса Н ₃ ВО ₃ в растворе, г							18,7	16,9	52,2	57,9			
Масса В ₂ О ₃ , соответствующая массе Н ₃ ВО ₃ , г							10,5	9,5	29,4	32,6			
Разница массы Н ₃ ВО ₃ и В ₂ О ₃ , г							8,2	7,4	22,8	25,3			
Разница массы до и после эксперимента, г	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	13	11	24	21	<1	<1	<1

разницы масс выемной части пенала с осушенным продуктом до и после эксперимента можно объяснить сублимацией небольшого количества Н₃ВО₃ в процессе осушки, который протекает в диапазоне температуры от 53 до 90°С до начала ее разложения [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ОСУШЕННЫМ ОЯТ

Порядок проведения экспериментов для исследования поведения разрушенного топлива ВВЭР-440 в условиях, моделирующих хранение ОЯТ в герметичном пенале, приведено в [2].

В процессе взаимодействия разрушенного ОЯТ с водой при хранении происходит коррозия твердого UO_2 , которая включает в себя последовательность окисления, растворения и, при определенных условиях, реакции осаждения [2, 10]. В результате контакта оксида урана с водой может образовываться ряд гидратированных оксидов урана, которые являются аккумуляторами связанной воды в ОЯТ [11, 12]. Идентифицируют три формы гидратов на основе UO_3 : $UO_3 \cdot 2H_2O$, $UO_3 \cdot H_2O$ и $UO_3 \cdot 0,5H_2O$, однако при термическом разложении доля воды в скूपите может меняться непрерывно, например, в диапазоне температуры от 100 до 160°C происходит превращение $UO_3 \cdot 2H_2O$ в $UO_2(OH)_2$ [11], поэтому скूपит представляют общей формулой $UO_3 \cdot xH_2O$, где $0,5 \leq x \leq 2$ [13].

При термовакуумной сушке из пенала с ОЯТ удаляется свободная и остается только химически связанная вода (исключая H_3BO_3 , так как ранее установлено, что H_3BO_3 при осушке полностью разлагается), которая является источником водорода в пенале из-за протекания процесса ее радиолиза. Скорость разложения воды v под действием радиолиза в единицах молекула/с описывается зависимостью [13]

$$v = \frac{dm_{H_2O}}{dt} \cdot \frac{N_a}{M_{H_2O}} = \frac{R_e G m_{H_2O}}{100}, \quad (4)$$

где m_{H_2O} – масса воды в пенале, г; t – время, с; M_{H_2O} – молекулярная масса воды, 18 г/моль; N_a – постоянная Авогадро, $6,02 \times 10^{23}$ молекул/моль; G – радиационно-химический выход разложения воды при поглощении 100 эВ энергии ионизирующего излучения, молекулы/100 эВ; R_e – мощность поглощенной дозы, эВ(г·с);

Решением уравнения (4) является экспоненциальная зависимость содержания воды в пенале $m_{H_2O}(t)$ от времени t [13]:

$$m_{H_2O}(t) = m_{H_2O}^0 \cdot \exp\left(-\frac{R_e G M_{H_2O}}{100 N_a} t\right), \quad (5)$$

где $m_{H_2O}^0$ – начальная масса воды в пенале, г.

Если считать, что вода при радиолизе разлагается на водород и кислород, то объем накопившегося водорода пропорционален массе разложившейся воды:

$$V_{H_2}(t) = \frac{m_{H_2O}^0 - m_{H_2O}(t)}{M_{H_2O}} \cdot V_M = \frac{m_{H_2O}^0 \cdot V_M}{M_{H_2O}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{R_e G M_{H_2O}}{100 N_a} t\right)\right) \quad (6)$$

или

$$V_{H_2}(t) = V_{H_2}^{\max} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right), \quad (7)$$

где V_M – молярный объем газа, 22,4 л/моль; $V_{H_2}^{\max}$ – максимальный объем водорода в пенале при разложении $m_{H_2O}^0$, л; τ – постоянная времени, с (или ч).

Определив экспериментально максимальный объем водорода, можно определить массу связанной воды в пенале

$$m_{H_2O}^0 = \frac{V_{H_2}^{\max} \cdot M_{H_2O}}{V_M}. \quad (8)$$

По объему воды в пенале и концентрации урана в растворе перед осушкой можно оценить массу растворенного урана m_U после замачивания UO_2 . Если считать, что весь этот уран переходит в гидратированный оксид урана после осушки, то по массе связанной воды можно оценить расчетное количество воды n в скूपите $UO_3 \cdot nH_2O$:

$$n = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot M_{\text{U}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{U}}}, \quad (9)$$

где M_{U} – молярная масса урана, 238 г/моль.

Эксперимент с осушением ОЯТ выполнялся с использованием стенда, который размещался в радиационно-защитной камере отделения реакторного материаловедения АО «ГНЦ НИИАР», и включал в себя:

- герметичный пенал для размещения ОЯТ, оснащенный термопарами на различных точках по высоте боковой поверхности;
- нагревательный модуль;
- линию откачки и конденсации паровоздушной смеси;
- систему вакуумирования пенала;
- линию измерения давления, предназначенную для заполнения пенала газом и отбора проб газа для масс-спектрометрического анализа;
- системы автоматизированного управления и сбора данных.

На представленном стенде была проведена серия экспериментов с двумя модельными пеналами № 1 и № 2, загруженными фрагментами ОЯТ ВВЭР-440 размером от 0,1 до 2,5 мм с одинаковой массой ОЯТ – 8,75 кг. Среднее выгорание топлива в пенале № 1 составляло 27,7 МВт×сут/кгU (максимальное – 31,6 МВт×сут/кгU), а в пенале № 2 – 28,8 МВт×сут/кгU (максимальное – 32,2 МВт×сут/кгU). Время от выгрузки ТВС из реактора до эксперимента 2922 сут. Эксперименты проводились последовательно для одного и того же пенала с ОЯТ и различались длительностью и температурами выдержки осушенного ОЯТ (в воздухе при температуре окружающей среды 30°C и в воде с температурой 80°C), а также проведением предварительного слива раствора из пенала перед осушкой или без него.

Предварительно ОЯТ от одного до четырех месяцев выдерживали в растворе борной кислоты с концентрацией 24 г/л. Этого времени было достаточно для установления равновесной концентрации урана в водном растворе модельного пенала [1], которая составляет около 10^{-5} М (2,4 мг/л) и является близкой к теоретическому пределу растворимости скूपита или другого водного уранил-гидроксида [14]. Для определения удельной активности в ходе испытаний производились отбор проб раствора и их радиохимический анализ. Условия проведения экспериментов по замачиванию ОЯТ и основные результаты приведены в табл. 4.

После окончания замачивания пеналы с ОЯТ подвергали термовакуумной сушке при температуре на корпусе пенала 161°C до остаточного давления в пенале от 2 до 6 мбар. После осушки измеряли мощность дозы вплотную от элементов фильтрующих патронных (ЭФП) из системы предварительной фильтрации, а также мощность дозы от лобового фильтрующего элемента на расстоянии 1 м, после чего проводили гамма-спектрометрический анализ ЭФП и конденсата из приемной емкости и определяли выход летучих продуктов деления из пенала в систему предварительной фильтрации и в конденсат, накопленный в приемной емкости. Также проводили взвешивание фильтрующих элементов системы предварительной фильтрации до и после эксперимента, по разнице массы определяли выход частиц ОЯТ. Условия проведения экспериментов по термовакуумной сушке ОЯТ и основные результаты приведены в табл. 5.

После проведения термовакуумной осушки пенала его промывали три раза аргоном (заполнение пенала аргоном до давления 1,5 бар, выдержка в течение двух минут, откачивание пенала до давления от 2 до 4 мбар). Далее пенал заполнялся аргоном до абсо-

Таблица 4

Условия проведения и основные результаты экспериментов с замачиванием ОЯТ

Эксперимент	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6
Номер пенала	2	1	2	1
Вымачивание, месяцы	3	4	1	2
Объем раствора после замачивания, л	2,422	2,444	2,394	2,283
Концентрация Pu после замачивания, мкг/л	1,0	1,1	1,3	1,3
Концентрация U после замачивания, мг/л	2,7	2,8	3,5	3,4
Растворенный U при замачивании, мг	6,5	6,8	8,8	7,8
Объемная γ -активность раствора перед осушкой, Бк/мл	$3,3 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^7$
Объемная активность ^{137}Cs , Бк/мл	$3,0 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$
Объемная активность ^{134}Cs , Бк/мл	$3,0 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$
Объемная активность ^{60}Co , Бк/мл	$6,4 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$
Объемная α -активность раствора перед осушкой, Бк/мл	102	220	83	130

Таблица 5

Условия проведения и основные результаты экспериментов с термовакуумной сушкой ОЯТ

Эксперимент	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6
Номер пенала	2	1	2	1
Слив перед осушкой	Да	Нет	Да	Нет
Объем раствора после слива, мл	487	2444	493	2283
Температура на корпусе пенала, °С	161			
Давление по окончании осушки, мбар	6	2	6	3
Объем конденсата в приемной емкости, мл	486	2380	457	2240
Время сушки, ч	3,0	6,7	3,0	6,9
Скорость сушки, мл/ч	162	355	152	325
Выход водорода при осушке, мл	–	$4,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$
Выход активности ^{85}Kr при осушке, ГБк	–	$0,35 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,08$
Выход ОЯТ на ЭФП при сушке, г	0,0051	0,0032	–	0,016
Активность в приемной емкости после осушки МП, Бк	^{137}Cs		738	
	^{60}Co	4,4	$1,6 \cdot 10^4$	5,5
Активность лобового ЭФП, Бк	^{137}Cs	$7,2 \cdot 10^6$	–	$1,4 \cdot 10^7$
	^{134}Cs	$7,0 \cdot 10^5$	–	$1,3 \cdot 10^6$
	^{60}Co	$1,8 \cdot 10^4$	–	$1,5 \cdot 10^4$
Активность второго ЭФП, Бк	^{137}Cs	$2,1 \cdot 10^2$	–	$6,5 \cdot 10^3$
	^{134}Cs	28,6	–	$1,2 \cdot 10^3$
	^{60}Co	6,3	–	$6,1 \cdot 10^2$
Мощность дозы от лобового ЭФП на расстоянии, мЗв/ч	0 м	0,273	14	0,552
	1 м	$2,4 \cdot 10^{-3}$	–	$4,8 \cdot 10^{-3}$

лутного давления 1,5 бар и герметизировался. Объемная доля водяного пара в аргоне не более 0,0003%, т.е. масса воды в газовой фазе пенала после осушки не превышала 0,01 мг. Для измерения концентраций H_2 , O_2 , ГПД, образующихся в свободном объеме пенала, в течение месяца из пенала проводился отбор проб газовой фазы. В пробах находили водород, но кислород не обнаруживался, из чего сделан вывод, что образующийся при радиоллизе кислород расходуется на окисление UO_2 . Накопление криптона и ксенона за время хранения происходило в очень малых количествах – не более 0,07 мл (при н.у.) на пенал или 0,008 мл на кг ОЯТ.

Контроль накопления водорода осуществляли в течение одного месяца. Условия проведения и основные результаты экспериментов приведены в табл. 6, кинетики накопления водорода в пеналах приведены на рис. 1.

Таблица 6

Условия проведения и основные результаты экспериментов с осушенным ОЯТ

Эксперимент	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6
Номер пенала	2	1	2	1
Температура хранения осушенного ОЯТ, °С	30	30	80	80
Время хранения осушенного ОЯТ, ч	793,76	1003,73	668,20	759,27
Накопленный объем криптона при хранении, мл (н.у.)	0,031	0,066	0,06	0,001
Накопленный объем ксенона при хранении, мл (н.у.)	0,06	0,066	0,029	0,002
Аппроксимированный максимальный объем водорода $V_{H_2}^{max}$, мл (н.у.)	0,924	0,903	0,766	0,789
Аппроксимированная постоянная времени τ , ч	172,3	163,4	155,6	164,1
Расчетная масса связанной воды $m_{H_2O}^0$, мг	0,74	0,73	0,62	0,63
Расчетная масса связанной воды на кг ОЯТ, мг/кг UO_2	0,085	0,083	0,073	0,074
Расчетное количество воды n в скूपите $UO_3 \cdot nH_2O$, моль	1,50	1,40	0,97	1,08

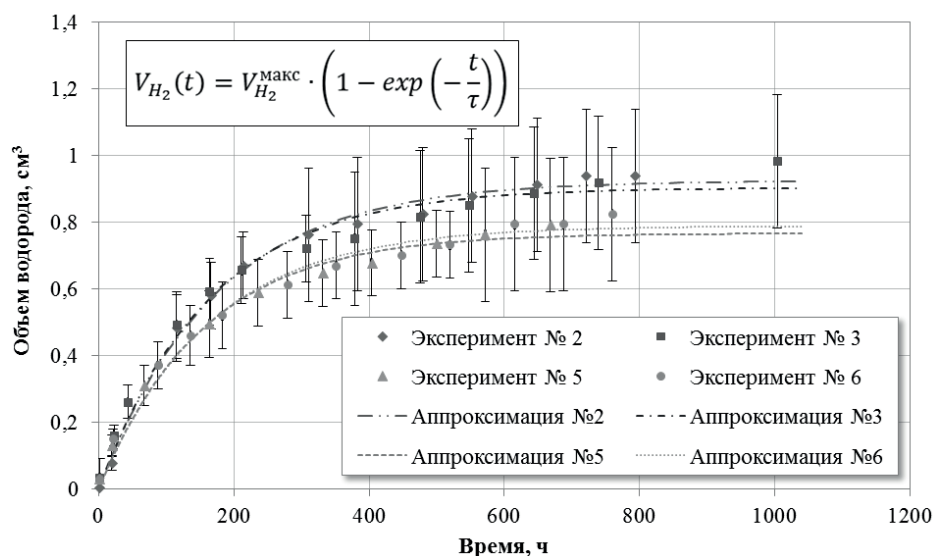


Рис. 1. Накопление водорода в пенале после осушки ОЯТ

Как указано в табл. 4, стационарная концентрация U после замачивания изменялась в пределах от 2,4 до 3,5 мг/л. Масса растворенного урана в воде пенала при предварительном замачивании ОЯТ составляла от 6,8 до 8,8 мг.

Как следует из рис. 1, кинетики накопления водорода хорошо аппроксимировались уравнением (7), параметры аппроксимации приведены в табл. 6. Расчетный максимальный объем водорода для пеналов с температурой хранения 80°C на 15 % меньше, чем для ОЯТ с температурой хранения около 30°C, хотя данные измерений накопления водорода для всех четырех экспериментов имеют перекрывающиеся погрешности. Определенная по аппроксимации расчетная масса связанной воды в ОЯТ после осушки составляла от 0,62 до 0,74 мг (или от 0,073 до 0,085 мг воды на 1 кг UO_2). По этим данным расчетное количество воды в скупите по формуле (9) соответствовало их химическому составу от $UO_3 \cdot 0,95H_2O$ до $UO_3 \cdot 1,5H_2O$, что в общем не противоречит приведенным выше литературным данным о возможных структурах скупита как основного продукта коррозии оксидного ОЯТ под водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выдержке ОЯТ до четырех месяцев в растворе борной кислоты с концентрацией 24 г/л устанавливается равновесная концентрация урана, которая соответствует теоретическому пределу растворимости водного уранил-гидроксида (скупита), являющегося аккумулятором химически связанной воды в ОЯТ.

Показана возможность применения термовакuumной сушки для влажного ОЯТ ВВЭР с высокой эффективностью удаления несвязанной воды в пенале и с остаточной химически связанной водой в продуктах коррозии ОЯТ менее 0,1 мг воды на килограмм ОЯТ. Определены параметры технологии осушки влажного ОЯТ, количество образующихся ГПД и водорода в процессе осушки, а также аэрозольный выход радионуклидов на фильтры системы термовакuumной сушки ОЯТ.

После термовакuumной осушки при 160°C до остаточного давления не более 6 мбар установлено, что борная кислота полностью разлагается до борного ангидрида и источником накопления водорода в герметичном пенале являются продукты коррозии ОЯТ. Накопление водорода описывается уравнением с экспоненциальным снижением скорости накопления. Расчетное максимальное количество водорода и оценка количества урана в продуктах коррозии ОЯТ позволяют предположить, что продуктом коррозии ОЯТ является скупит, количество гидратированной воды в котором соответствует формулам от $UO_3 \cdot 0,95H_2O$ до $UO_3 \cdot 1,5H_2O$.

Во всех герметичных пеналах с ОЯТ после термовакuumной осушки отсутствует кислород, который, по-видимому, расходуется на окисление топлива, поэтому устанавливать катализаторы в пеналы неэффективно.

Накопление криптона и ксенона за время хранения происходило в очень малых количествах – не более 0,008 мл на кг ОЯТ.

Полученные данные могут использоваться для обоснования пожаровзрывобезопасности технологии осушки разрушенного влажного ОЯТ и обращения с осушенным ОЯТ при транспортировке и хранении.

Литература

1. Соколов И. П., Понизов А. В., Шарифутдинов Р. Б. Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла / Труды НТЦ ЯРБ. Часть 2. Система нормативного обеспечения взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2021. – 200 с. Электронный ресурс: https://elibrary.ru/download/elibrary_44795988_51975686.pdf (дата доступа 01.03.2024).
2. Гаязов А.З., Комаров С.В., Лещенко А.Ю., Ревенко К.Е., Смирнов В.П., Звир Е.А., Ильин П.А., Теплов В.Г. Исследование образования водорода и выхода радионуклидов при хранении разрушенного оксидного ОЯТ во влажной среде. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2018. – № 3. – С. 125–136. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2018.3.11>
3. Гаязов А.З., Лещенко А.Ю., Смирнов В.П., Ильин П.А., Теплов В.Г. Исследование образования горючих газов и выхода радионуклидов при обращении с ОЯТ реактора АМ под водой. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2021. – № 2. – С. 71–80. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2021.2.07>
4. Келлер В.Д., Шебеко Ю.Н., Шепелин В.А., Серкин М.А., Еременко О.Я., Дзисяк А.П., Щербакова М.В. Исследование эффективности каталитических сжигателей водорода из герметичных помещений АЭС. // Атомная энергия. – 1989. – Т. 67. – Вып. 5. – С. 335–337. Электронный ресурс: https://elbibliotom.ru/text/atomnaya-energiya_t67-5_1989/p335/ (дата доступа 01.03.2024).
5. Лыков А.В. Теория сушки. – М.: Энергия, 1968. – 472 с. Электронный ресурс: <https://libcats.org/book/633686> (дата доступа 01.03.2024).
6. Huber C., Jahromy S.S., Birkelbach F., Weber J., Jordan C., Schreiner M., Harasek M., Winter F. The multistep decomposition of boric acid. // Energy Sci Eng. – 2020. – Vol. 8.– Iss. 5.– PP. 1650–1666. DOI: <https://doi.org/10.1002/ese3.622>
7. Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. // Korean J Chem Eng. – 2006. – Vol. 23. – PP. 736–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02705920>
8. Balci S., Sezgi N.A., Eren E. Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material. // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – Iss. 34. – PP. 11091–11096. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie300685x>
9. Pankajavalli R., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Vasudeva Rao P.R. Vapour pressure and standard enthalpy of sublimation of H₃BO₃. // J. Nucl. Mater. – 2007.– Vol. 362. – Iss. 1. – PP. 128–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.12.025>
10. Eriksen T.E., Shoosmith D.W., Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel - A critical review of predictive modelling approaches. // J. Nucl. Mater. – 2012. – Vol. 420. – Iss. 1–3. – PP. 409–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.027>
11. ASTM International. «Standard Guide for Drying of Spent Nuclear Fuel.» ASTM C1553–21. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1520/C1553-21>
12. Burns P.C., Ewing R.C., Navrotsky A. Nuclear fuel in a reactor accident. // Science. – Vol. 335. – PP. 1184–1188. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1211285>
13. Jung H., Shukla P., Ahn T., Tipton L., Das K., He X., Basu D. Extended Storage and Transportation: Evaluation of Drying Adequacy. Rep. Washington, DC: US Nuclear Regulatory Commission, 2013. Электронный ресурс: <https://curie.pnnl.gov/system/files/documents/2019/07/20190720assigned/ML13169A039.pdf> (дата доступа 01.03.2024).
14. Grambow B., Loida A., Martínex-Esparza A., Díaz-Arocas P., de Pablo J., Paul J.L., Glatz J.P., Lemmens K., Ollila K., Christensen H. Source term for performance assessment of spent fuel as a waste form. Nuclear Science and Technology. Series EUR 19140 EN. 2000, IAEA. Электронный ресурс: <https://www.nrc.gov/docs/ML0334/ML033460436.pdf> (дата доступа 01.03.2024).

Поступила в редакцию 26.01.2024

Авторы

Гаязов Артем Зуферович, начальник отдела научных исследований и обоснования безопасности технологий,

E-mail: gaz@sosny.ru

Лещенко Антон Юрьевич, начальник научно-аналитического отдела,

E-mail: lay@sosny.ru

Смирнов Валерий Павлович, директор, профессор, д.т.н.,

E-mail: vps@sosny.ru

Звир Елена Аркадьевна, начальник отделения реакторного материаловедения, к.т.н.,

E-mail: ea-zvir@niiar.ru

Ильин Павел Александрович, начальник лаборатории стендовых исследований,

E-mail: ilyinpavel74@yandex.ru

Теплов Вадим Геннадьевич, ведущий инженер лаборатории стендовых исследований,

E-mail: saurial@live.ru

UDC 621.039.546

Study of Flammable Gases Generation and Radionuclide Release during and after Drying of Damaged VVER SNF

Gaiazov A.Z.¹, Leshchenko A.Yu.¹, Smirnov V.P.¹, Zvir E.A.², Il'in P.A.², Teplov V.G.²

¹AO SOSNY R&D Company,

4a Dimitrova Str, 433507 Dimitrovgrad, Ulyanovsk reg., Russia

²JSC «SSC RIAR»,

9 Zapadnoye Sh., 433510 Dimitrovgrad, Ulyanovsk reg., Russia

Abstract

The paper presents an experimental evaluation of drying the damaged VVER SNF after the wet storage. The aim of the experiments was to justify the fire safety of air-tight canisters with the dried SNF during transportation, storage, and reprocessing.

Keeping the SNF in boric acid during the experiments determined the concentration of uranium, plutonium, and specific activity of fission products in the solution inside the model canisters with the SNF. The canisters with the SNF underwent the thermal-vacuum drying to determine the process parameters (temperature, residual pressure, drying rate), a hydrogen release, 85Kr activity during the drying, and an airborne radionuclide release onto the filters of the SNF thermal vacuum drying system.

The results of weighing the baskets of the canisters before soaking in the boric acid and after drying at 160°C to the residual pressure below 6 mbar showed that the difference in weight is almost the same as the calculated difference in mass of H₃BO₃ loaded into the canister and the mass after the complete decomposition into B₂O₃. Thus, we discovered that the boric acid undergoes complete decomposition into boric anhydride, and the SNF corrosion products generate hydrogen that accumulates in the air-tight canister.

We also considered the hydrogen that accumulated in the air-tight model canister with the dried SNF as a result of the radiolysis of hydrated corrosion products of the spent oxide nuclear fuel, as well as a release of gaseous fission products (GFP) inside the canister. We calculated the quantity of the hydrated corrosion products of uranium oxide after the wet storage and determined their chemical composition after the thermal-vacuum drying.

The equation with an exponential decay function describes the hydrogen accumulation. The calculated maximum volume of hydrogen and uranium in the SNF corrosion products suggests that the SNF corrosion product is schoepite with the number of hydrated water molecules corresponding to the formulas from $\text{UO}_3 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ to $\text{UO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

The received data allows for the fire safety justification of drying the wet damaged SNF and handling the dried SNF during transportation and storage.

Keywords: VVER, SNF storage, fire and explosion safety, damaged SNF, thermal-vacuum drying, radiolysis, hydrogen, corrosion products.

For citation: Gaiazov A.Z., Leshchenko A.Yu., Smirnov V.P., Zvir E.A., Il'in P.A., Teplov V.G. Study of Flammable Gases Generation and Radionuclide Release during and after Drying of Damaged VVER SNF. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2024, no. 2, pp. 59–73; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.05> (in Russian).

References

1. Sokolov I.P., Ponizov A.V., Sharafutdinov R.B. *Introduction to explosion safety of nuclear fuel cycle facilities*. Transactions SECNRC. Part 2. Regulatory system for explosion safety at nuclear cycle facilities. SECNRC. 2021, 200 p. Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_44795988_51975686.pdf (accessed Mar. 01, 2024) (in Russian).
2. Gaiazov A.Z., Komarov S.V., Leshchenko A.Yu., Revenko K.E., Smirnov V.P., Zvir E.A., Il'in P.A., Teplov V.G. Study of hydrogen generation and radionuclide release during storage of SNF oxides in water. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2018, no. 3, pp. 125–136. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2018.3.11> (in Russian).
3. Gaiazov A.Z., Leshchenko A.Yu., Smirnov V.P., Il'in P.A., Teplov V.G. Study on combustible gas generation and radionuclide release during underwater handling of AM reactor spent fuel. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2021, no. 2, pp. 71–80. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2021.2.07> (in Russian).
4. Keller V.D., Shebeko Yu.N., Shepelin V.A., Serkin M.A., Yeryomenko O.Ya., Dzisyak A.P., Shcherbakova M.V. Issledovanie effektivnosti kataliticheskikh szhigatelej vodoroda iz germetichnyh pomeschenij AES (Investigations of efficiency of catalytic hydrogen burners from NPP tight rooms). *Atomnaya Energiya*. 1989, vol. 67, no. 5, pp. 335–337. Available at: https://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t67-5_1989/p335/ (in Russian).
5. Lykov A.V. *Theory of drying*. Moscow. Energiya Publ., 1968, 472 p. Available at: <https://libcats.org/book/633686> (accessed Mar. 01, 2024) (in Russian).
6. Huber C, Jahromy SS, Birkelbach F, Weber J., Jordan C, Schreiner M, Harasek M, Winter F. The multistep decomposition of boric acid. *Energy Sci Eng*. 2020, vol. 8, iss. 5, pp. 1650–1666. DOI: <https://doi.org/10.1002/ese3.622>
7. Sevim F, Demir F, Bilen M, Okur H. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data. *Korean J Chem Eng*. 2006, vol. 23, pp. 736–740. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02705920>
8. Balci S., Sezgi N. A., Eren E. Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, vol. 51, iss. 34, pp. 11091–11096. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie300685x>
9. Pankajavalli R., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Vasudeva Rao P.R. Vapour pressure and standard enthalpy of sublimation of H_3BO_3 . *J. Nucl. Mater*. 2007, vol. 362, no. 1, pp. 128–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.12.025>
10. Eriksen T.E., Shoesmith D.W., Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO_2 based nuclear fuel – A critical review of predictive modelling approaches. *J. Nucl. Mater*. 2012, vol. 420, iss.1–3, pp. 409–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.027>

11. ASTM International. «Standard Guide for Drying of Spent Nuclear Fuel.» ASTM C1553–21. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1520/C1553-21>
12. Burns P.C., Ewing R.C., Navrotsky A. Nuclear fuel in a reactor accident. *Science*. 2012, vol. 335, pp. 1184–1188. DOI: 10.1126/science.1211285 (2012).
13. Jung H., Shukla P., Ahn T., Tipton L., Das K., He X., Basu D. *Extended Storage and Transportation: Evaluation of Drying Adequacy*. Rep. Washington, DC: US Nuclear Regulatory Commission, 2013. Available at: <https://curie.pnnl.gov/system/files/documents/not%20yet%20assigned/ML13169A039.pdf> (accessed Mar. 01, 2024).
14. Grambow B., Loida A., Martínex-Esparza A., Díaz-Arocas P., de Pablo J., Paul J.L., Glatz J.P., Lemmens K., Ollila K., Christensen H. Source term for performance assessment of spent fuel as a waste form. *Nuclear Science and Technology. Series EUR 19140 EN*. 2000, IAEA. Available at: <https://www.nrc.gov/docs/ML0334/ML033460436.pdf> (accessed Mar. 01, 2024).

Authors

Artem Z. Gaiazov, Head of R&D and Safety Analysis Department,

E-mail: gaz@sosny.ru

Anton Yu. Leshchenko, Head of Research and Analysis Department,

E-mail: lay@sosny.ru

Valery P. Smirnov, Director, professor, Dr. Sci. (Engineering),

E-mail: vps@sosny.ru

Elena A. Zvir, Head of Reactor Material Testing Complex, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: ea-zvir@niiar.ru

Pavel A. Il'in, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Phys.-Math.),

E-mail: ilyinpavel74@yandex.ru

Vadim G. Teplov, Leading Engineer,

E-mail: saurial@live.ru