

Экспериментальные и расчетные исследования для обоснования пожаро- и взрывобезопасности при обращении с негерметичным ОЯТ реакторов РБМК-1000

Амосов С.В., Деткина А.В., Лещенко А.Ю., Семеновых С.В. (ООО НПФ «Сосны»)

Ильин П.А., Теплов В.Г. (ОАО «ГНЦ НИИАР»)

Введение

На АЭС с реакторами РБМК-1000 к настоящему времени накоплено большое количество ОЯТ. Основным способом обращения с ОЯТ РБМК-1000 признан перевод на сухое контейнерное хранение с последующим вывозом в централизованное хранилище на ГХК.

Данное решение проработано для кондиционных ОТВС, т.е. пригодных для длительного сухого хранения. Способы обращения с некондиционными ОТВС в настоящее время разрабатываются. Одним из путей решения проблемы обращения с некондиционным ОЯТ является его переработка на заводе РТ-1 ПО «Маяк».

В 2010 году ГК «Росатом» инициировала работу по теме «Обеспечение безопасного обращения с отработавшим ядерным топливом реакторов РБМК. Обоснование переработки». Данный проект предусматривает подготовку к регулярным перевозкам некондиционных ОТВС РБМК на переработку.

Перевозка негерметичных ОТВС РБМК-1000 должна осуществляться в герметичных ампулах. В процессе временного хранения и транспортирования неосушенных ОТВС РБМК-1000 в ампулах возникает опасность накопления продуктов радиолиза, в частности, водорода.

В ходе пилотного вывоза, который успешно состоялся в 2011 году, было выполнено обоснование пожаро- и взрывобезопасности, показавшее, что допустимый срок обращения с герметичными ампулами, содержащими два негерметичных твэла, без их предварительной осушки составляет не более пяти месяцев. Но этот срок недопустимо мал для осуществления регулярных перевозок, поэтому для уточнения результатов расчета были проведены эксперименты по исследованию накопления водорода в герметичных ампулах с реальными негерметичными твэлами реактора РБМК-1000.

Цель данной работы – экспериментальное определение кинетики накопления водорода в условиях, моделирующих транспортирование ОТВС РБМК-1000 с водой, находящейся под оболочками негерметичных твэлов, и сопоставление с результатами расчета накопления радиолитического водорода в герметичных ампулах с ОТВС РБМК-1000.

1. Объекты исследования

Для экспериментов по определению кинетики накопления водорода в герметичных ампулах, содержащих негерметичные твэлы РБМК-1000 с водой под оболочкой, были отобраны твэлы, параметры которых обеспечивали консервативность оценки кинетики накопления водорода. Эксперименты проводились в защитных камерах.

Предполагаемые к перевозке и переработке ОТВС РБМК-1000 имеют обогащение 2,0-2,4 %. С точки зрения радиационной безопасности, при перевозке и переработке ОТВС выдержка должна составлять не менее 10 лет. С точки зрения рентабельности переработки ОЯТ выгорание топлива не должно превышать 24 МВт·сут/kgU.

Таким образом, для проведения эксперимента были выбраны четыре твэла из ОТВС РБМК-1000 с обогащением 2,4%, выгоранием топлива 24,0 МВт·сут/kgU и выдержкой около 10 лет на начало эксперимента. Перед установкой в ампулу у всех четырех твэлов были срезаны верхние заглушки.

Кинетику накопления водорода определяли при температуре защитной камеры (30–40°C) и при температуре 80 °С, которая соответствует максимальной расчетной температуре оболочек твэлов при транспортировании ОТВС РБМК-1000 с указанными параметрами.

2. Экспериментальная установка и обработка результатов измерений

В состав оборудования для заполнения твэлов водой и моделирования условий транспортирования ОЯТ РБМК входят следующие основные компоненты:

- ампула для размещения твэлов;
- вспомогательная система для подготовки ампулы к эксперименту;
- система пробоотбора.

Свободный объем негерметичного твэла после эксплуатации и хранения в БВ может быть полностью заполнен водой. Для заполнения твэлов водой по всей высоте топливного столба ампулу с твэлами, установленными газосборником вверх, предварительно вакуумировали, а затем заполняли водой. После этого воду из свободного объема ампулы сливали под давлением аргона, что позволило создать в ампуле инертную атмосферу. Сами твэлы оставались полностью заполненными водой, включая газосборник. После герметизации ампулы твэлы находились в среде аргона при давлении около 1 атм.

Принципиальная схема стенда для отбора проб приведена на рис. 1. Объем системы пробоотбора (включая пробоотборник) приблизительно в 100 раз меньше свободного объема в ампуле, что обеспечивает

минимальное влияние пробоотбора на процессы в ампуле. Анализ состава проб газовой фазы из ампулы проводили на масс-спектрометре МИ-1201.

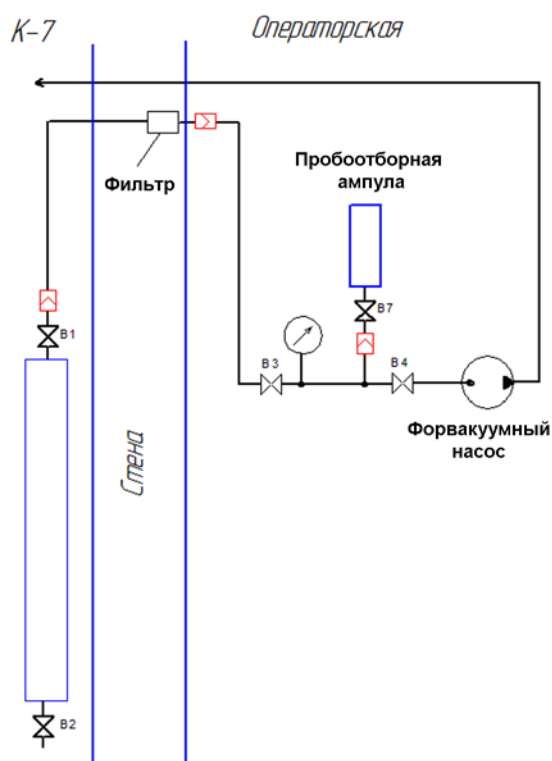


Рис.1. Схема стенда для отбора проб газа

Количество водорода в ампуле на момент пробоотбора определяется как

$$V_{H_2амп} = \frac{C_{H_2}}{100\%} \cdot \frac{(V_{амп} + V_{сн})}{V_M} \cdot \frac{P}{P_n} \cdot \frac{T_n}{T}, \quad (1)$$

где $V_{H_2амп}$ – количество водорода в ампуле, моль;

$V_{амп}$ – свободный объем в ампуле, см³;

$V_{сн}$ – объем системы пробоотбора, см³;

V_M – молярный объем, см³/моль;

C_{H_2} – объемная доля водорода в пробе, %;

P_n – нормальное давление, кПа;

T_n – нормальная температура, К;

P – давление при пробоотборе, кПа;

T – температура при пробоотборе, К.

При определении количества водорода, образовавшегося в результате радиолитического распада воды, учитывали уменьшение количества водорода в ампуле за счет пробоотбора по формуле

$$V_{H_2 \Sigma}^i = V_{H_2 \Sigma}^{i-1} + \left(V_{H_2амп}^i - V_{H_2амп}^{i-1} \cdot \frac{V_{амп}}{V_{амп} + V_{сн}} \right), \quad (2)$$

где i – номер отбираемой пробы.

Относительная погрешность определения количества водорода в ампуле практически полностью определяется погрешностью масс-спектрометрического анализа состава газа и составляет не более 20,1 % от

измеренного значения в диапазоне концентрации до 0,1 % об. и не более 10,1 % от измеренного значения в диапазоне концентрации выше 0,1 % об.

Для поддержания в течение длительного времени температуры твэлов на уровне 80 °С использовали внутрикамерный стенд сухого хранения (рис. 2).

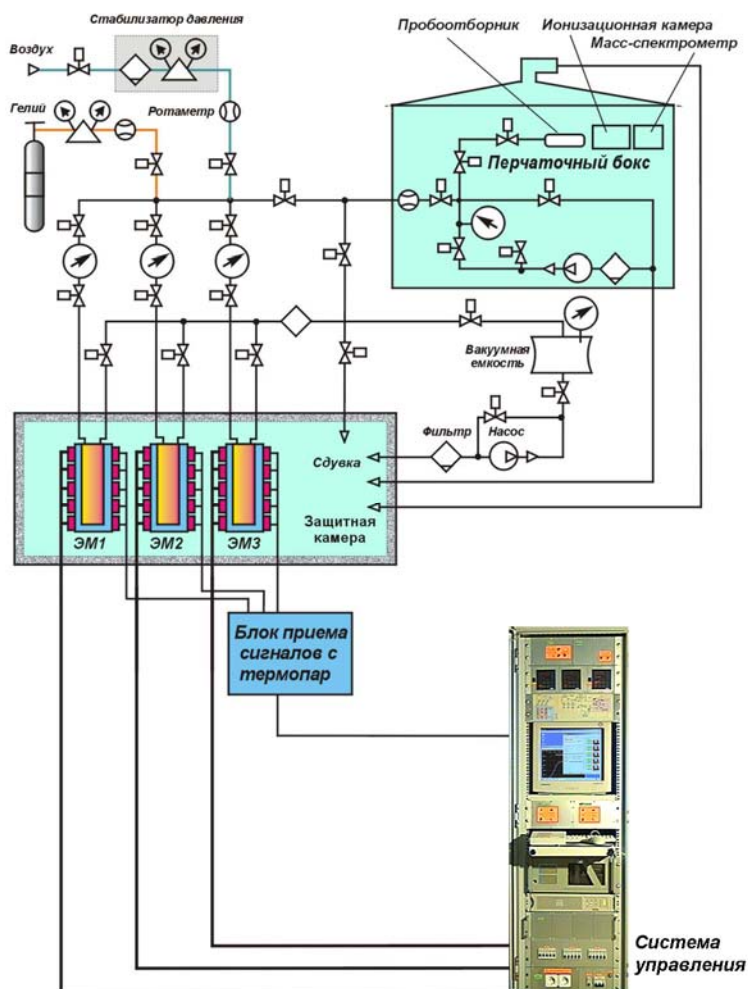


Рис. 2. Структурная схема стенда сухого хранения

После завершения эксперимента по изучению кинетики накопления водорода при температуре защитной камеры 30-40 °С крышку ампулы с твэлами РБМК-1000 вскрыли. Из газосборников всех четырех твэлов с помощью шприца, оснащенного удлиняющей насадкой, удалили воду. После этого твэлы были перегружены из ампулы стенда моделирования перевозки ОЯТ РБМК в ампулу стенда сухого хранения. Твэлы в ампуле располагались вертикально газосборниками вверх. На ампулу герметично установили крышку.

Погрешность регулирования температуры нагревательных элементов стенда сухого хранения (± 4 °С) приводит к колебаниям давления внутри ампулы, что препятствует расчету количества газовой фазы в ампуле с твэлами. В связи с этим был разработан способ расчета количества накопленного в ампуле водорода, основанный на возможности расчетного определения количества аргона в ампуле с твэлами при каждом отборе проб. Количество аргона в ампуле на момент i -го отбора пробы определяется как

$$V_{Ar\text{ амн}}^i = V_{Ar\text{ амн}}^{i-1} \cdot \alpha^{i-1}, \quad (3)$$

где $V_{Ar\text{ амн}}$ – количество аргона в ампуле, моль;

α^i – коэффициент пробоотбора.

Доля газа (коэффициент пробоотбора), остающегося в ампуле с твэлами после i -го пробоотбора:

$$\alpha^i = \left[1 + \frac{T_{амп}^i \cdot V_{СП}}{T_{СП}^i \cdot V_{амп}} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где $T_{амп}^i$ – температура газа в ампуле, К;

$T_{СП}^i$ – температура газа в системе пробоотбора, К;

$V_{амп}$ – свободный объем в ампуле, см³ ($V_{амп} = 8548,3$ см³);

$V_{СП}$ – объем системы пробоотбора, см³ ($V_{СП} = 92,4$ см³).

Количество аргона в ампуле на момент отбора пробы № 0 определяется как

$$V_{Ar\ амп}^0 = \frac{C_{Ar}^0}{100\%} \cdot \frac{P^0}{R} \cdot \frac{(V_{амп} + V_{СП})^2}{T_{амп}^0 \cdot V_{амп} + T_{СП}^0 \cdot V_{СП}}, \quad (5)$$

где C_{Ar}^0 – объемная доля аргона в пробе № 0, %;

P^0 – давление при отборе пробы № 0, Па;

T^0 – температура при отборе пробы № 0, К.

Количество водорода в ампуле на момент i -го пробоотбора определяется как

$$V_{H_2\ амп}^i = \frac{C_{H_2}^i}{C_{Ar}^i} \cdot V_{Ar\ амп}^i, \quad (6)$$

где $V_{H_2\ амп}$ – количество водорода в ампуле, моль;

$V_{Ar\ амп}$ – количество аргона в ампуле, моль;

C_{H_2} – объемная доля водорода в пробе, %;

C_{Ar} – объемная доля аргона в пробе, %.

Количество водорода, накопленного на момент i -го пробоотбора, определяется как

$$V_{H_2\ \Sigma}^i = V_{H_2\ \Sigma}^{i-1} + (V_{H_2\ амп}^i - V_{H_2\ амп}^{i-1} \cdot \alpha^{i-1}). \quad (7)$$

3. Обсуждение результатов исследований

Кинетика накопления радиолитического водорода в ампуле с облученными негерметичными твэлами РБМК-1000 при температурах 30 и 80°C представлена на рис. 3. Наибольшая скорость накопления водорода была получена в эксперименте при температуре 80°C при отсутствии воды в газосборниках твэлов; она составила $3,03 \cdot 10^{-6}$ моль/час для четырех твэлов.

Существенное расхождение между скоростями накопления водорода при 30 и 80 °C не может быть объяснено только температурной зависимостью первичного выхода водорода. По-видимому, существенное влияние оказывает также наличие или отсутствие воды в газосборниках твэлов.

В соответствии с законом Генри, концентрация водорода в газовом объеме ампулы прямо пропорциональна его концентрации в воде, находящейся в газосборнике негерметичного твэла. Радиолиз воды в газосборнике протекает только под действием гамма-излучения топлива (пробег альфа- и бета-частиц в воде составляет ~0,04 и ~0,85 мм, соответственно, при высоте газосборника 170 мм), т.е. мощность поглощенной дозы для воды в газосборнике в несколько раз меньше, чем для воды в топливной части твэла, и концентрация водорода в воде газосборника всегда будет ниже.

Процесс удаления молекулярного водорода путем диффузии до границы раздела жидкой и газовой фаз и десорбции с поверхности воды в газовую фазу конкурирует с обратными химическими реакциями, протекающими в воде и приводящими к рекомбинации продуктов радиолиза с образованием молекул воды. Чем больше высота столба воды, тем меньше вероятность выхода водорода в газовую фазу по сравнению с вероятностью его рекомбинации в обратных реакциях, например: $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$.

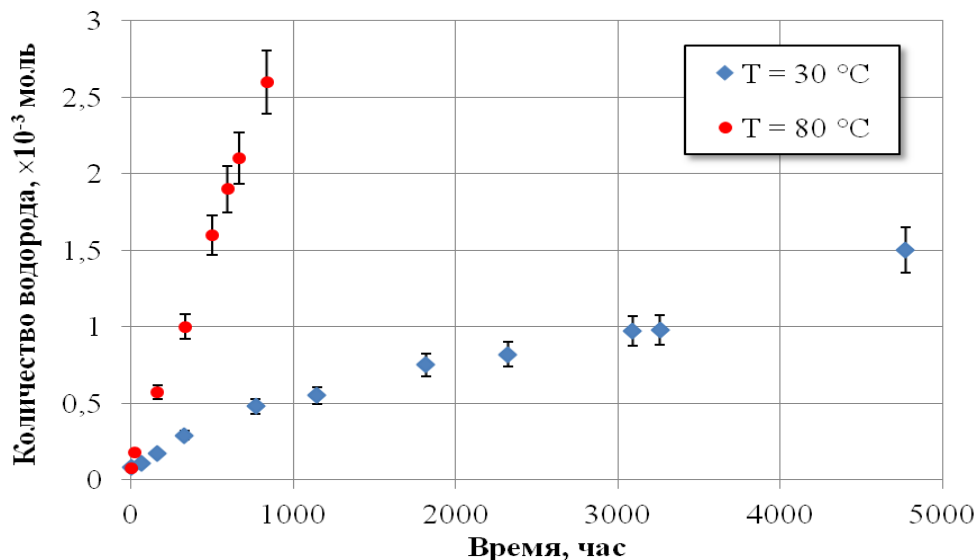


Рис. 3. Кинетика накопления радиолитического водорода в ампуле с четырьмя негерметичными ТВЭлами РБМК-1000 при температурах 30 и 80 °C

Для расчетной оценки скорости накопления водорода внутри герметичной ампулы с одним пучком ТВЭлов негерметичной ОТВС использовались следующие радиационные характеристики ОТВС РБМК-1000 [1]:

- исходное обогащение по ²³⁵U 2%;
- выгорание топлива 24,9 МВт·сут/кгU;
- выдержка 10 лет.

Температура оболочек ТВЭлов и газа внутри ампулы по результатам теплового расчета принималась равной 80 °C. Предполагалось, что внутренний объем негерметичного ТВЭла полностью заполнен водой. В этом случае накопление водорода происходит за счет радиоллиза водяного пара в газовом объеме ампулы под действием гамма-излучения и за счет радиоллиза воды в негерметичном ТВЭле под действием альфа-, бета- и гамма-излучения.

Для оценки скорости образования водорода в результате радиоллиза воды или водяного пара использовалось соотношение [2], не учитывающее наличия обратных реакций:

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{G_{H_2} \cdot E}{100 \cdot N_A}, \quad (8)$$

где dn_{H_2}/dt – скорость образования водорода, моль/с;

G_{H_2} – первичный радиационный выход водорода для воды или водяного пара, молекул/100 эВ;

N_A – число Авогадро;

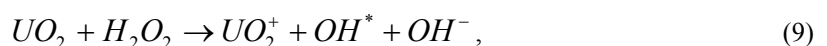
E – поток энергии, поглощаемой водой или водяным паром, эВ/с.

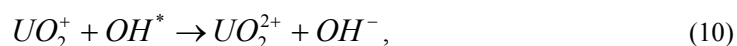
Расчетная скорость образования водорода только за счет радиоллиза воды внутри одного негерметичного ТВЭла составила $3,17 \cdot 10^{-6}$ моль/час, что более чем в четыре раза превышает скорость накопления водорода, полученную экспериментальным путем при 80 °C ($3,03 \cdot 10^{-6}$ моль/час для ампулы с четырьмя ТВЭлами). Расхождение, очевидно, объясняется уже перечисленными выше факторами:

- зависимостью концентрации водорода в газовом объеме ампулы от его концентрации в воде газосборника негерметичного ТВЭла (закон Генри);
- наличием обратных химических реакций, протекающих в воде и приводящих к рекомбинации продуктов радиоллиза с образованием молекул воды.

Не менее важным фактором, влияющим на снижение выхода радиолитического водорода, является протекание физико-химических процессов окисления-восстановления диоксида урана на границе контакта топлива с водой.

Образующиеся в процессе радиоллиза оксиданты (в основном, перекись водорода H_2O_2 , а также кислород O_2 и свободные радикалы OH) реагируют с U(IV) на поверхности топлива, формируя U(VI). При достижении стехиометрического состава U_3O_7 урановая матрица разрушается и растворяется в воде [3]. Этот процесс не уменьшает вероятность рекомбинации молекулярного водорода оксидантами. Перекись водорода вносит основной вклад (98-99%) в окисление диоксида урана по цепочке реакций:





при этом также образуются радикалы гидроксила.

Однако многочисленные эксперименты выявили значительный эффект подавления процесса растворения топлива в присутствии молекулярного водорода [3, 4].

Кроме реакций рекомбинации, возможны еще и другие механизмы: восстановление водородом растворенного U(IV) или U(VI) в твердой фазе на поверхности топлива. Было предположено, что восстановление твердой фазы урана может быть катализировано нанометровыми частицами благородных металлов, присутствующими в отработавшем топливе [5], по реакции



Частицы благородных металлов, называемые ϵ -частицы, состоят из смеси металлических продуктов деления (Mo, Pd, Ru, Tc и Rh) [6]. Также возможна реакция между H_2 и радиолитической перекисью водорода, катализированная ϵ -частицами [7].

Тем не менее, в любом случае молекулярный водород потребляется на подавление процесса растворения топлива перекисью водорода.

Заключение

Получены экспериментальные данные по скорости накопления радиолитического водорода в герметичной ампуле, содержащей негерметичные твэлы ОТВС РБМК-1000, заполненные водой. Проведено их сопоставление с результатами расчетного обоснования пожаро- и взрывобезопасности перевозки некондиционных ОТВС РБМК-1000 в герметичных ампулах без предварительной осушки.

Существенное расхождение между результатами расчетов и экспериментальными данными объясняется отсутствием учета при моделировании следующих факторов:

- зависимости концентрации водорода в газовой фазе от его концентрации в жидкости;
- наличия обратных химических реакций, приводящих к рекомбинации продуктов радиолитического распада с образованием молекул воды.

При обосновании безопасности транспортирования негерметичного топлива РБМК-1000 в том случае, если негерметичный твэл полностью заполнен водой, включая газосборник, скорость выхода водорода в газовый объем ампулы определяется условиями радиолитического распада воды в газосборнике под действием гамма-излучения и условиями массопереноса водорода между жидкой и газовой фазой. Альфа- и бета-излучение топлива негерметичного твэла практически не влияет на скорость накопления водорода в газовом объеме ампулы, а заполненный водой газосборник играет роль своеобразного «газового затвора». Это продемонстрировано различием скорости выхода водорода почти на порядок в экспериментах с заполненным водой газосборником и без, при том, что зависимость радиационного выхода водорода от температуры значительно слабее.

Список литературы

- [1] Радиационные характеристики облученного ядерного топлива: Справочник/ В.М. Колобашкин, П.М. Рубцов, П.А. Ружанский, В.Д. Сидоренко.– М.: Энергоатомиздат, 1983.
- [2] С.А. Кабакчи, Г.П. Булгакова. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. – М.:ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997.
- [3] J. Bruno, E. Cera, M. Grivé, Experimental determination and chemical modeling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface. SKB Technical Report TR-99-26, 1999, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- [4] P. Carbol, J. Cobos-Sabate, J. P. Glatz, B. Grambow, B. Kienzler, A. Loida, A. Martinez, E. Valiente, V. Metz, J. Quiones, C. Ronchi, V. Rondinella, K. Spahiu, D. H. Wegen, T. Wiss, The effect of dissolved hydrogen on the dissolution of ^{233}U doped $UO_2(s)$, high burn-up spent fuel and MOX fuel. SKB Technical Report TR-05-09, 2005, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- [5] Cera E, Bruno, Duro L, Eriksen T E. Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface. SKB Technical Report TR 06-07, Stockholm, 2006, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- [6] Nilsson S., Jonsson M., On the catalytic effect of Pd(s) on the reduction of UO_2^{2+} with H_2 in aqueous solution, J. Nucl. Mater., 2008, V. 374, P. 290-292.
- [7] Nilsson S, Jonsson M., On the catalytic effects of $UO_2(s)$ and Pd(s) on the reaction between H_2O_2 and H_2 in aqueous solution, J. Nucl. Mater., 2008, V. 372. – P. 160-163.