

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДА И ВЫХОДА РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ХРАНЕНИИ РАЗРУШЕННОГО ОКСИДНОГО ОЯТ ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ

**А.З. Гаязов*, С.В. Комаров*, А.Ю. Лещенко*, К.Е. Ревенко*,
В.П. Смирнов*, Е.А. Звир**, П.А. Ильин**, В.Г. Теплов****

* ООО НПФ «Сосны»

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

** АО «ГНЦ НИИАР»

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



Приведены результаты экспериментов по исследованию накопления водорода и газообразных продуктов деления (ГПД) в условиях, моделирующих временное хранение разрушенного ОЯТ ВВЭР-440 в герметичных пеналах после слива воды без проведения операции осушки топлива. Обсуждены вопросы физико-химических процессов, протекающих при хранении разрушенного оксидного ОЯТ во влажной среде.

Эксперименты выполнялись в два этапа: 1) предварительное замачивание в воде мелких фрагментов топливных таблеток в герметичном пенале; 2) слив воды и выдержка влажного ОЯТ в герметичном пенале. Эксперименты проводились последовательно для одного и того же пенала с ОЯТ и различались температурами выдержки влажного ОЯТ (25 и 80°C). Получены результаты исследования выхода радионуклидов в жидкую фазу при хранении ОЯТ под слоем воды. Обнаружено установление стационарных концентраций урана и изотопов цезия при выдержке ОЯТ в воде больше месяца. Полученные кинетики накопления водорода и ГПД в газовой фазе при хранении влажного ОЯТ в герметичном пенале после слива воды совпадают для обоих экспериментов. Кинетики имеют резкий перелом в снижении скорости накопления водорода и ГПД через 46 ч после начала выдержки влажного ОЯТ. Полученные данные могут использоваться для разработки и верификации моделей процессов поведения разрушенного ОЯТ при хранении во влажной среде в условиях радиолиза.

Ключевые слова: пожаровзрывобезопасность, разрушенное ОЯТ, ВВЭР-440, радиолиз, водород, газообразные продукты деления, растворение UO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Обоснование пожаровзрывобезопасности – важная составная часть безопасного обращения с ОЯТ и РАО на всех стадиях топливного цикла. При хранении ОЯТ с герметичными оболочками твэлов во влажной среде в замкнутом объеме происходит образование водорода только за счет радиолиза под действием γ -излучения, поэтому оцен-

© А.З. Гаязов, С.В. Комаров, А.Ю. Лещенко, К.Е. Ревенко, В.П. Смирнов,
Е.А. Звир, П.А. Ильин, В.Г. Теплов, 2018

ку скорости его накопления в консервативном подходе можно получить с помощью расчетного моделирования.

При контакте воды с топливом ОЯТ с негерметичными оболочками твэлов появляются дополнительные трудно учитываемые расчетным путем процессы образования продуктов радиолитического окисления и окислительного растворения топлива:

- радиолитическое окисление воды под действием α - и β -частиц, обладающих более высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ);
- коррозия топливных материалов под действием продуктов радиолитического окисления;
- другие химические взаимодействия образующихся продуктов радиолитического окисления с продуктами деления (ПД) в топливе.

На данный момент эти процессы плохо поддаются расчетному моделированию, так как, в основном, протекают на поверхности топлива и сложным образом влияют друг на друга. Поэтому для обоснования пожаровзрывобезопасности пока единственным надежным подходом, дающим достоверные результаты, является применение физического моделирования разрушенного ОЯТ и получение экспериментальных зависимостей выхода горючих газов в предполагаемых условиях хранения (обращения) с дальнейшим, при необходимости, масштабированием и экстраполированием полученных результатов.

В статье приводятся результаты выполненных в АО «ГНЦ НИИАР» экспериментов по исследованию накопления водорода и ПД в условиях, моделирующих временное хранение разрушенного ОЯТ ВВЭР-440 в герметичных пеналах после слива воды без осушки топлива. Хотя полученные данные использовались для обоснования пожаровзрывобезопасности обращения с разрушенным ОЯТ в конкретных условиях хранения, они также могут использоваться для разработки и верификации моделей физико-химических процессов поведения разрушенного ОЯТ при хранении во влажной среде в условиях радиолитического окисления.

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНОГО ОЯТ ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ В УСЛОВИЯХ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

Основное понимание физико-химических процессов, протекающих при хранении ОЯТ из диоксида урана во влажной среде, было получено в экспериментах, целью которых являлась оценка скоростей выщелачивания ПД и ЯМ в процессе растворения (разрушения) ОЯТ при попадании воды в контейнер при глубинном захоронении. Современное представление о протекающих процессах кратко состоит в следующем.

При радиолитическом окислении воды образуются молекулярные (H_2O_2 , H_2) и радикальные (HO , O_2^- , HO_2 , e^-_{aq} , H) первичные продукты, концентрация которых зависит как от характера ионизирующего излучения, так и его дозы [1]. Первичные продукты радиолитического окисления, взаимодействуя между собой, могут давать вторичные продукты, а также в конечном итоге рекомбинировать. Молекулярный кислород не является первичным продуктом радиолитического окисления и появляется в результате вторичных реакций, а также при каталитическом разложении H_2O_2 на поверхности топлива по суммарной реакции H_2



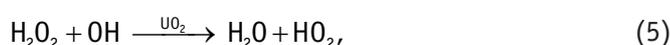
Хотя O_2 участвует в окислении топлива, основным стабильным окисляющим топливом продуктом радиолитического окисления воды является H_2O_2 [2]. Электрохимические исследования показали, что H_2O_2 примерно в 200 раз более активна, чем O_2 при той же концентрации [3].

H_2O_2 может взаимодействовать с UO_2 путем окисления U^{IV} до U^{VI} [4]



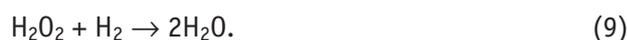
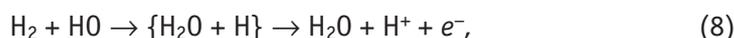
или подвергаться каталитическому разложению на поверхности UO_2 без окисления топ-

ливной матрицы по реакции (1) по следующему механизму:



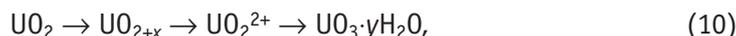
Скорость растворения UO_2 в водных растворах зависит от степени поверхностного окисления топлива, что определяется условиями окислительно-восстановительного процесса. Считается, что значительное растворение урана происходит, когда поверхность топлива достигает состава $\text{UO}_{2,33}$ (соответствует U_3O_7) [5].

В работе [6] предложен двухступенчатый механизм разложения радиолитических H_2O_2 и H_2 . Образованные на первом этапе радикалы HO при каталитическом разложении H_2O_2 на поверхности взаимодействуют с радиолитическим H_2 , что приводит к их рекомбинации по суммарной реакции



Однако скорость окислительного растворения урана не определяется концентрацией H_2O_2 . Эксперименты показали, что в условиях облучения выход урана в раствор был значительно выше, чем при испытаниях на выщелачивание с растворами H_2O_2 той же концентрации без облучения. Это объясняют участием других продуктов радиолиза в процессах окисления (растворения) UO_2 при облучении, например, радикалов $\text{OH}\cdot$ [7].

Общий процесс окислительного растворения (коррозии) твердого UO_2 включает в себя последовательность окисления, растворения и (при определенных условиях) реакции осаждения. Состав осадков будет зависеть от состава раствора. На макроскопическом уровне процесс может быть описан последовательностью [7]



где UO_{2+x} ($\text{U}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{U}_{2x}^{\text{V}} \text{O}_{2+x}$) – тонкий промежуточный окисленный слой на поверхности UO_2 ; $\text{UO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – образовавшийся осадок U^{VI} , если в тонком слое раствора у поверхности топлива происходит локальное перенасыщение ионами UO_2^{2+} . Осадки уменьшают площадь взаимодействия, что может подавлять растворение топлива, с другой стороны, осадки ограничивают массоперенос продуктов радиолиза, что уменьшает отток H_2O_2 и приток акцепторов к поверхности ОЯТ и может приводить к устойчивой скорости его растворения. Уранильные минералы могут снизить подвижность ключевых радионуклидов и играть роль, аналогичную роли исходного UO_2 в удержании радионуклидов в его матрице. Уранильные минералы могут включать в свои структуры в качестве основных составляющих такие радионуклиды, как Cs и Sr [8].

Растворенный молекулярный водород также может потребляться при взаимодействии с компонентами топлива и снижать концентрацию урана в растворе. Так называемый водородный эффект заключается в наблюдаемой способности водорода снижать, а в некоторых случаях полностью ингибировать процесс окислительного растворения ОЯТ. Частицы благородных металлов Rh, Pd, Ru, присутствующие в ОЯТ (так называемые е-частицы), катализируют восстановление U^{VI} на поверхности топлива обратно до U^{IV} [4]:



Таким образом, в условиях продолжающегося разрушения топлива после переходных условий в неподвижной воде устанавливаются стационарные концентрации про-

дуктов радиолиза и продуктов выщелачивания топлива (урана, актинидов, ПД) за счет переосаждения урана U^{VI} в твердую фазу. Эти процессы определяют стационарные концентрации молекулярных продуктов радиолиза, а значит, и скорость выхода водорода и ГПД в газовую фазу.

Описанные механизмы поведения разрушенного ОЯТ, по мнению авторов статьи, необходимо учитывать при анализе результатов проведенных экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования поведения разрушенного топлива в условиях, моделирующих хранение ОЯТ в герметичном пенале, в Отделении реакторного материаловедения АО «ГНЦ НИИАР» был разработан, изготовлен и смонтирован внутрикамерный стенд с автоматизированным управлением технологическими параметрами экспериментов.

Основное оборудование стенда: герметичный пенал для размещения ОЯТ, внутри и на наружной поверхности которого в различных точках по высоте закреплены термодомы; нагревательный модуль, внутренняя емкость которого может быть заполнена водой для создания и поддержания заданной температуры снаружи пенала; линия измерения давления; линии заполнения пенала газом и отбора проб газа для масс-спектрометрического анализа; системы автоматизированного управления и сбора данных. Утечки из пенала контролировались гелиевым течеискателем ASM-142 для обеспечения класса герметичности пенала не ниже четвертого.

Для экспериментов были отобраны твэлы из ОТВС ВВЭР-440 с характеристиками:

- исходное обогащение по ^{235}U – 3,6%;
- среднее выгорание по ТВС – 27,62 МВт·сут/кгU;
- максимальное выгорание по высоте ТВС – 32,03 МВт·сут/кгU;
- суммарное время эксплуатации – 649,1 эфф.сут;
- время после выгрузки до начала эксперимента – восемь лет.

В результате неразрушающих исследований отобранных для экспериментов твэлов (визуальный осмотр и фотографирование, гамма-сканирование, измерение диаметра в двух азимутальных ориентациях, вихретоковая дефектоскопия, измерение толщины оксидной пленки на наружной поверхности оболочек) было показано, что их состояние является типичным для ВВЭР-440 после штатной эксплуатации в течение двух топливных циклов.

Отобранные твэлы разрезали на фрагменты и извлекли из них топливные таблетки, которые измельчили на мельнице и просеяли. Фракцию UO_2 с размером частиц от 0,1 до 2,5 мм после взвешивания загрузили в пенал. Далее приведены результаты двух экспериментов по исследованию поведения влажного оксидного ОЯТ при хранении в пенале.

Для эксперимента № 1 8,75 кг подготовленной фракции UO_2 было загружено в пенал и залито раствором борной кислоты с концентрацией 24 г/л в дистиллированной воде ($pH = 4 \pm 0,5$). Через сутки для уменьшения влияния выхода активности цезия, накопившегося на поверхности UO_2 при его растворении в воде, на точность измерения концентрации других нуклидов раствор был слит, и из него отобрана проба для радиохимического анализа. Пенал повторно заполнили раствором борной кислоты. Объем раствора в пенале после повторного залива составил 2422 см³. Для определения нуклидного состава раствора и количества растворившегося урана из пенала раз в месяц проводился отбор проб жидкой фазы. Активность гамма-излучателей в пробах определялась гамма-спектрометрическим методом. Содержание Am и Cm определяли альфа-спектрометрическим методом. Содержание U и Pu определялось методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием анализа. Через три месяца раствор борной кислоты был слит из пенала, из слитого раствора отобрана проба для радиохимического анализа. После этого пенал был трижды промыт аргоном, заполнен аргоном

до абсолютного давления 1,5 бар и загерметизирован. Длительность эксперимента № 1 составила один месяц, в течение этого времени из пенала проводился отбор проб газа объемом 5 см³. Для измерения объемных концентраций газов в пробах использовали масс-спектрометр времяпролетного типа ЭМГ-20-8.

По окончании эксперимента № 1 была проведена термовакуумная осушка пенала, после которой он был заполнен аргоном и загерметизирован. После месяца выдержки для подготовки к эксперименту № 2 пенал вновь был заполнен раствором борной кислоты с концентрацией 24 г/л. Через месяц раствор борной кислоты был слит из пенала и отобрана проба слитого раствора для радиохимического анализа. После этого пенал был три раза промыт аргоном, заполнен аргоном при давлении 1,5 бар и загерметизирован, после чего был включен нагревательный модуль. Эксперимент № 2 проводился при температуре воды в емкости 80°C. В ходе эксперимента № 2 в течение месяца проводился отбор проб газа. Таким образом, эксперимент № 2 фактически повторял эксперимент № 1, только проводился при повышенной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты замачивания ОЯТ в пенале перед экспериментами № 1 и 2, а также результаты радиохимического анализа проб растворов представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Сводная таблица результатов выдержки ОЯТ в растворе пенала

Параметр	Эксперимент	
	№1	№2
Объем раствора в пенале после залива, см ³	2422	2394
Время замачивания, сут	92	49
Объем раствора, слитого из пенала, см ³	1931	1901
Объем раствора, оставшегося в пенале, см ³	487	493
Отношение массы воды к массе UO ₂ в пенале, %	5,6	5,6
Максимальная объемная гамма-активность слитого раствора, Бк/мл	3,3·10 ⁷	2,0·10 ⁷
Абсолютная гамма-активность слитого из пенала раствора, Бк	6,4·10 ¹⁰	3,9·10 ¹⁰
Максимальная объемная альфа-активность слитого раствора, Бк/мл	102	83
Абсолютная альфа-активность слитого из пенала раствора, Бк	2,0·10 ⁵	1,7·10 ⁵
Количество урана, растворившегося за время замачивания в растворе борной кислоты, мг	6,5	8,8±1,6

Как следует из табл. 2, концентрации нуклидов быстро выходят на стационарные значения. В работе [9] указывается, что стационарные концентрации в воде для урана при контакте с необлученным UO₂, модельным или отработавшим топливом в окислительных условиях составляют около 10⁻⁵ М (2400 мкг/л) и являются близкими к теоретическому пределу растворимости скупита или другого водного уранил-гидроксида, например, беккерелита. Стационарные концентрации урана в экспериментах близки к этому значению и находятся в диапазоне 1800 – 3500 мкг/л (см. табл. 2).

Из таблицы 2 следует также, что концентрация цезия в воде остается почти постоянной величиной. Таким же образом ведут себя суммарная гамма- и альфа-активности раствора. В работе [10] приведены удельные активности ¹³⁷Cs и ¹³⁴Cs в ОЯТ ВВЭР-440 с похожими параметрами облучения и временем выдержки 10 лет. С учетом времени выдержки восемь лет использованного в эксперименте ОЯТ эти расчетные удельные ак-

ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ И РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ

тивности составляют $2,86 \cdot 10^{12}$ и $3,13 \cdot 10^{11}$ Бк/кгU. Соотношение активностей составляет 9,13, что близко к соотношению измеренных активностей изотопов цезия в растворах, которое составляет от 9 до 10. Однако рассчитанная объемная активность цезия в растворах для приведенных в табл. 1, 2 концентраций урана меньше измеренной более чем на три порядка (табл. 3).

Таблица 2

Активность и нуклидный состав проб раствора, слитого из пенала

Эксперимент	№1					№2
	0*	1	2	3	4**	9**
Время выдержки, сут	1	29	60	91	91	49
Нуклид	Объемная активность, Бк/мл					
^{137}Cs	$1,3 \cdot 10^7$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^7$
^{134}Cs	$1,3 \cdot 10^6$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^6$
$\Sigma\gamma$, Бк/мл	$1,4 \cdot 10^7$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Элемент/нуклид	Содержание, мкг/л					
U		2200 ± 110	2300 ± 115	2700 ± 120	1800 ± 100	3500 ± 200
Pu		$0,8 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,4$
^{241}Am		$0,02 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,015$	$0,02 \pm 0,01$
^{244}Cm		$0,002 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,002$	$0,002 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,003$	$0,0043 \pm 0,0009$
$\Sigma\alpha$, Бк/мл		76 ± 30	102 ± 25	98 ± 20	83 ± 35	83 ± 26
* Проба из раствора, слитого через сутки при первом замачивании						
** Проба из раствора, слитого из пенала после эксперимента						

Таблица 3

Расчетная и измеренная средняя объемная активность ^{137}Cs в растворах в экспериментах по замачиванию ОЯТ

Эксперимент	Измеренная концентрация урана, мкг/л	Объемная активность ^{137}Cs , Бк/мл		Кумулятивная доля выхода ^{137}Cs
		Расчет по концентрации урана	Измерение	
№1	2200	$6,29 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^7$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
	2300	$6,57 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^7$	$3,18 \cdot 10^{-3}$
	2700	$7,72 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^7$	$3,18 \cdot 10^{-3}$
	1800	$5,15 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^7$	$3,29 \cdot 10^{-3}$
№2	3500	$1,00 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

Обычно считается, что выход радионуклидов из ОЯТ в воду контролируется двумя процессами: растворением зерен UO_2 и быстрым выходом продуктов деления, накопленных либо в зазоре между топливом и оболочкой, либо на границах зерен. Быстрый выход часто называют долей мгновенного выхода (Instant Release Fraction), который определяется как отношение общего количества нуклида в анализируемом растворе к общему количеству в образце выщелачиваемого топлива (часто с использованием расчетных данных) [11]. Рассчитанная кумулятивная доля выхода ^{137}Cs в проведенных эк-

спериментах приведена в табл. 3 и на рис. 1.

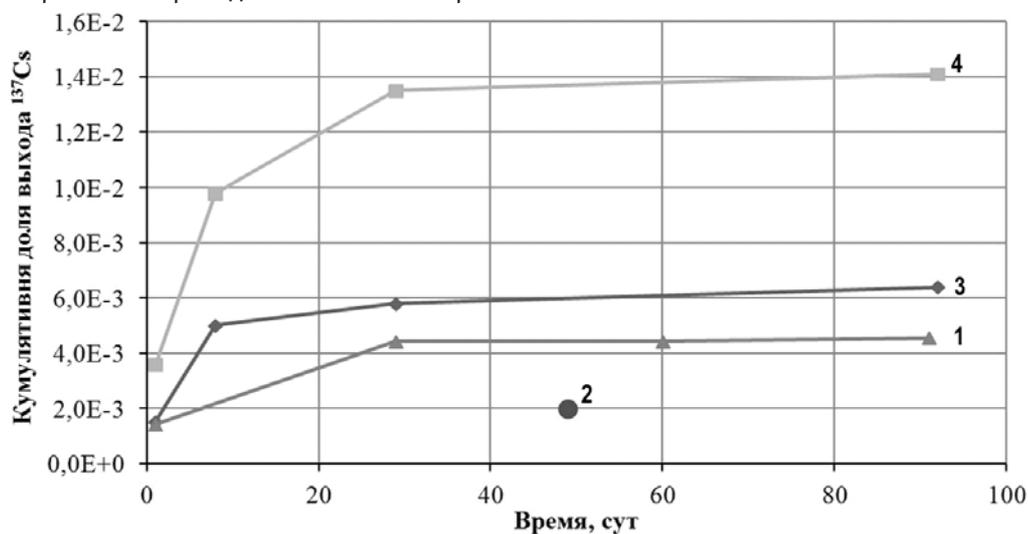


Рис. 1. Кинетика накопления цезия в пенах в экспериментах № 1, 2: 1 – эксперимент № 1; 2 – эксперимент № 2; 3 – эксперимент D07 [11]; 4 – эксперимент L04 [11]

На рисунке также приведены данные по выщелачиванию ОЯТ *BWR* с выгоранием 59 и 65 МВт-сут/кгU в растворе 10 мМ NaCl + 2 мМ NaHCO₃ из работы [11]. Как следует из рисунка, кумулятивная доля выхода ¹³⁷Cs во всех экспериментах хоть и отличается по абсолютным значениям, но ведет себя одинаково – в течение месяца устанавливаются концентрации ¹³⁷Cs, близкие к стационарным. Так как доля мгновенного выхода высока, то на ее фоне изменения концентрации (объемной активности) цезия вследствие растворения матрицы UO₂ под действием радиолиза могут быть незаметны.

Термовакuumная сушка между экспериментами № 1 и 2 могла стимулировать образование дополнительных поверхностей при нагреве топлива (до 140°C), открыв доступ к границам зерен, что способствовало вымыванию цезия в следующем эксперименте, поэтому кумулятивная доля выхода ¹³⁷Cs в эксперименте № 2 является достаточно высокой и составляет около 45% от полученной в эксперименте № 1.

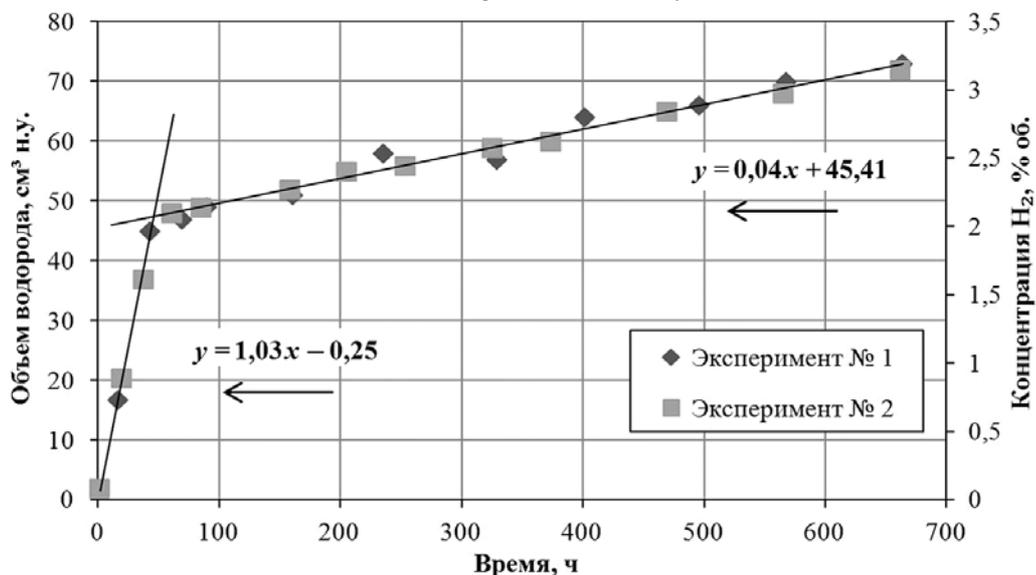


Рис. 2. Кинетика накопления водорода в пенах в экспериментах № 1 и 2

На рисунке 2 представлена кинетика накопления водорода при выдержке влажного ОЯТ в экспериментах № 1 и 2 (шкала концентраций справа относится только к эксперименту № 2). Кинетики накопления водорода в герметичных пеналах в обоих экспериментах совпадают с высокой точностью и описываются двумя прямыми, уравнения которых представлены на рис. 2. Это свидетельствует о том, что накопление водорода не зависит от температуры окружающей среды, по крайней мере, в диапазоне от 25 до 80°C. Кинетики содержат перелом по скорости накопления водорода примерно через 46 ч после начала эксперимента, при этом концентрация водорода в пенале уже превышает 2%, а объем образовавшегося водорода за эти первые два дня почти такой же, как за последующий месяц.

Образование кислорода в пенале за время проведения экспериментов № 1 и 2 не обнаружено. По-видимому, весь кислород связывался на доокисление диоксида урана.

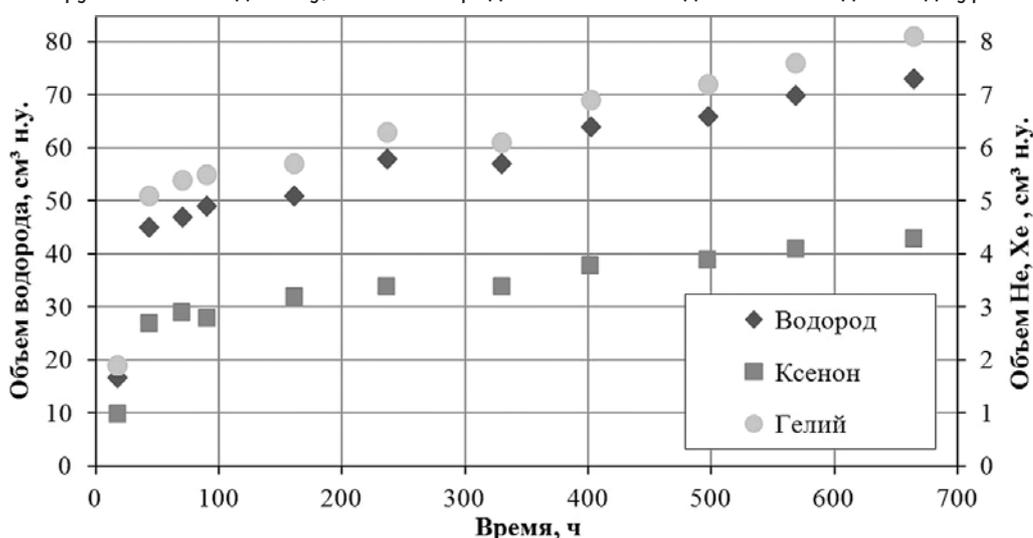


Рис. 3. Кинетика накопления H₂, He и Xe в пеналах в эксперименте № 1

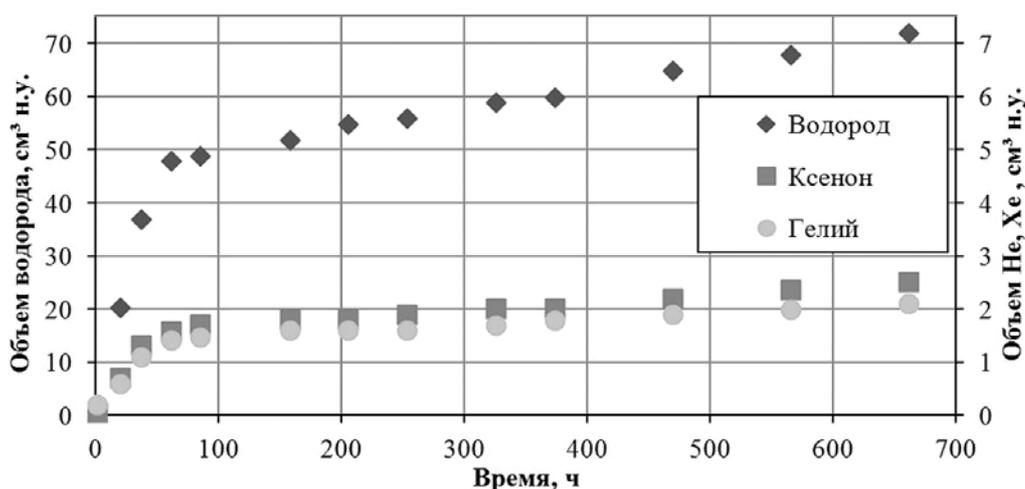


Рис. 4. Кинетика накопления H₂, He и Xe в пеналах в эксперименте № 2

На рисунках 3, 4 приведены кинетики накопления гелия и ксенона в сравнении с кинетикой выхода водорода. Кинетики образования газообразных ПД полностью коррелируют с выходом водорода. Так как парциальное давление газов в свободном объеме пенала по закону Генри линейно пропорционально их концентрации в жидкости, а ко-

личество газообразных ПД прямо пропорционально массе топлива, то можно предположить, что степень разрушения (растворения) топливной матрицы прямо пропорциональна концентрации молекулярных продуктов радиолитического распада H_2O_2 и H_2 в воде.

Возможно, резкая смена в скорости накопления газов в пенале связана с достижением предела растворимости урана и выпадением U^{VI} в осадок в процессе разрушения ОЯТ, что привело к снижению скорости растворения UO_2 , возрастанием роли обратных реакций и подавлением скорости образования молекулярных продуктов радиолитического распада, в частности, водорода и перекиси водорода. Необходимо отметить, что в действительности на дне контейнера со слитым раствором в эксперименте № 2 наблюдался рыжий осадок. Как отмечается, например, в [1], осадки U^{VI} на окисленных таблетках в экспериментах имеют жёлтый цвет.

Как следует из рис. 3, 4, выход ГПД во втором эксперименте по отношению к водороду по сравнению с первым экспериментом упал в четыре раза для гелия и почти в два раза для ксенона. Возможно, это также связано с термовакуумной сушкой пенала с топливом между первым и вторым экспериментом и при нагреве топлива во время осушки часть газа была сброшена с вновь образовавшихся поверхностей UO_2 .

Отношение объемов Xe/Kr в пеналах в обоих экспериментах составляло 9,5 – 10, что является характерным значением для окисленного отработавшего топлива легководных реакторов похожего выгорания, обычно измеряемого при анализе состава газа в газосборниках твэлов ВВЭР и РБМК при лазерном проколе [12, 13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по исследованию выхода водорода и ГПД в условиях, имитирующих хранение влажного разрушенного ОЯТ реактора ВВЭР-440 в герметичных пеналах после слива воды без проведения операции осушки топлива. Также проведены исследования выхода радионуклидов в жидкую фазу при хранении ОЯТ под слоем воды.

Обнаружено установление стационарных концентраций урана и изотопов цезия при выдержке ОЯТ в воде больше месяца. Кумулятивная доля выхода ^{137}Cs в воду при выщелачивании ОЯТ составила около $3,3 \cdot 10^{-3}$.

Получены совпадающие между собой кинетики накопления водорода и ГПД для влажного ОЯТ в герметичном пенале после слива воды при температурах 25 и 80 °С. В течение первых 46 ч после начала экспериментов концентрация водорода в пенале быстро достигала 2%, а далее кинетики имеют резкий перелом в снижении скорости накопления водорода и ГПД. За следующий месяц в пенале накопилось около 3% водорода.

Полученные данные могут использоваться для разработки и верификации моделей поведения разрушенного ОЯТ при хранении во влажной среде в условиях радиолитического распада.

Литература

1. *Sattonnay G., Ardois C., Corbel C., Lucchini J.F., Barthe M.F., Garrido F., Gosset D.* Alpha-radiolysis effects on UO_2 alteration in water. // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 288. – PP. 11-19.
2. *LaVerne J.A., Tandon L.* H_2 production in the radiolysis of water on CeO_2 and ZrO_2 . // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – PP. 380-386.
3. *Shoesmith D.W.* Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. // J. Nucl. Mater. – 2000. – Vol. 282. – PP. 1-31.
4. *Barreiro Fidalgo.* Experimental studies of radiation-induced dissolution of UO_2 : The effect of intrinsic solid phase properties and external factors. Doctoral thesis. KTH Royal Institute of Technology. – 2017. – 77 p. Электронный ресурс: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1089678/FULLTEXT01.pdf> (дата обращения: 06.04.2018).
5. *Lucchini J.F., Sattonnay G., Ardois C., Jegou C., Corbel C.* Effects of Water Alpha Radiolysis on the Spent Fuel Matrix, International conference Scientific research on the back-end of the fuel cycle for the 21 century. Atalante, 24-26 Oct. 2000. Электронный ресурс: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/033/32033983.pdf?r=1 (дата обращения 06.04.2018).

6. *Wren J.C., Shoesmith D.W., Sunder S.* Corrosion behavior of uranium dioxide in alpha radiolytically decomposed water. // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – PP. B470-B481.
7. *Eriksen T.E., Shoesmith 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. – PP. 409-423.
8. *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).
9. *Grambow B., Loida A., Martinex-Esparza A., Diaz-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. IAEA, 2000.
10. *Колобашкин В.М. и др.* Радиационные характеристики облученного ядерного топлива. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
11. *Roth Olivia.* A Study of Instant Release Fractions and Matrix Dissolution Rate of two Fuels Irradiated in Olkiluoto. / Working report 2015-19. Posiva Oy, Studsvik Nuclear AB, June 2015.
12. *Павлов С.В.* Неразрушающие ультразвуковые методы исследований облученного топлива ядерных реакторов. – Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР», 2013. – 256 с. – ISBN 978-5-94831-132-6.
13. *Сухих А.В., Сагалов С.С., Павлов С.В.* Топливо канальных кипящих реакторов большой мощности: проблемы и решения. – Димитровград: ДИТИ НИЯУ МИФИ, 2017. – 184 с. – ISBN 978-5-7262-1939-4.

Поступила в редакцию 08.05.2018 г.

Авторы

Гаязов Артем Зуферович, начальник отдела

E-mail: gaz@sosny.ru

Комаров Сергей Владимирович, исполнительный директор

E-mail: seb@sosny.ru

Лещенко Антон Юрьевич, главный специалист

E-mail: lay@sosny.ru

Ревенко Ксения Евгеньевна, инженер

E-mail: ker@sosny.ru

Смирнов Валерий Павлович, директор

E-mail: vps@sosny.ru

Звир Елена Аркадьевна, начальник отделения

E-mail: ea-zvir@niiar.ru

Ильин Павел Александрович, начальник лаборатории

E-mail: ilyinpavel74@yandex.ru

Теплов Вадим Геннадьевич, ведущий инженер

E-mail: saurial@live.ru

UDC 621.039.546

STUDY OF HYDROGEN GENERATION AND RADIONUCLIDE RELEASE DURING WET DAMAGED OXIDE SPENT FUEL STORAGE

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.**

* Sosny R&D Company

4a Dimitrov Ave., Dimitrovgrad, Ulyanovsk reg., 433507 Russia

** JSC «SSC RIAR»

9 Zapadnoye Shosse, Dimitrovgrad, Ulyanovsk reg., 433507 Russia

ABSTRACT

This paper describes the results of the experimental study of hydrogen and gaseous fission products (GFP) accumulation under conditions simulating the interim storage of damaged VVER-440 spent nuclear fuel (SNF) in the leak-tight canisters after successful canister draining but without fuel drying. Physical and chemical processes during wet storage of damaged oxide SNF are discussed. The experiments were carried out in two stages: 1) filling a leak-tight canister containing fuel pellet fragments with water and 2) draining the leak-tight canister and holding wet SNF inside.

The experiments were carried out successively with one and the same canister and differed only in the holding temperatures: 25°C and 80°C.

The data on the release of radionuclides to liquid phase during underwater storage of SNF was obtained from the experiments. Steady-state concentrations of uranium and cesium isotopes were found to be reached when storing SNF under water for more than a month. The kinetics of hydrogen and gaseous fission products accumulation in gas phase during wet spent fuel storage in a leak-tight canister after draining coincide for both experiments. This kinetics demonstrates a sharp decrease of the hydrogen and gaseous fission products accumulation rate after 46 hours of the experiments. The data obtained can be applied in development and verification of modeled processes of damaged SNF behavior during SNF wet storage under radiolysis conditions.

Key words: fire and explosion safety, damaged SNF, VVER-440, radiolysis, hydrogen, gaseous fission products, UO₂ dissolution.

REFERENCES

1. Sattonnay G., Ardois C., Corbel C., Lucchini J.F., Barthe M.F., Garrido F., Gosset D. Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water. *Journal of Nuclear Materials*. 2001, v. 288(1), pp. 11-19.
2. LaVerne J.A., Tandon L. H₂ production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002, v. 106(2), pp. 380-386.
3. Shoesmith D.W. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 282, pp. 1-31.
4. Barreiro Fidalgo. Experimental studies of radiation-induced dissolution of UO₂: The effect of intrinsic solid phase properties and external factors. Doctoral thesis. KTH Royal Institute of Technology. 2017, p. 77 Available at <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1089678/FULLTEXT01.pdf> (accessed April 6, 2018).
5. Lucchini J.F., Sattonnay G., Ardois C., Jegou C., Corbel C. Effects of Water Alpha Radiolysis on the Spent Fuel Matrix, International conference Scientific Research on the Back-end of the Fuel Cycle for the 21st Century. Atalante 2000. Available at http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/033/32033983.pdf?r=1 (accessed April 6, 2018).
6. Wren J.C., Shoesmith D.W., Sunder S. Corrosion behavior of uranium dioxide in alpha

radiolytically decomposed water. *Journal of Electrochemical Society*. 2005, v. 152, pp. B470-B481.

7. Eriksen T.E., Shoesmith D.W., Jonsson M.. Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel - A critical review of predictive modelling approaches. *Journal of Nuclear Materials*. 2012, v. 420, pp. 409-423.

8. Burns P.C., Ewing R.C., Navrotsky A. Nuclear Fuel in a Reactor Accident. *Science*. 2012, v. 335, pp. 1184-1188. DOI:10.1126/science.1211285.

9. Grambow B., Loida A., Martinex-Esparza A., Diaz-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*. IAEA, 2000.

10. Kolobashkin V.M., Rubtsov P.M., Ruzhanskii P.A., Sidorenko V.D. *Radiation characteristics of irradiated nuclear fuel*. Reference book. Moscow. Atomizdat Publ., 1983. (in Russian).

11. Roth Olivia. *A Study of Instant Release Fractions and Matrix Dissolution Rate of Two Fuel Samples Irradiated in Olkiluoto*. Working Report 2015-19. Posiva Oy. Studsvik Nuclear AB, 2015.

12. Pavlov S.V. *Nondestructive ultrasonic methods for testing the research reactor spent fuel*. Dimitrovgrad. RIAR Publ., 2013. 256 p. (in Russian).

13. Sukhikh A.V., Sagalov S.S., Pavlov S.V. *Fuel of High Power Channel-type Boiling Water Reactors. Problems&Solutions*. Dimitrovgrad. DITI NRNU MEPhI Publ., 2017. 184 p. (in Russian).

Authors

Gaiazov Artem Zuferovich, Head of Department
E-mail: gaz@sosny.ru.

Komarov Sergey Vladimirovich, Executive Director
E-mail: seb@sosny.ru.

Leshchenko Anton Yurievich, Principle Specialist
E-mail: lay@sosny.ru.

Revenko Ksenia Evgenievna, Engineer
E-mail: ker@sosny.ru.

Smirnov Valery Pavlovich, Director
E-mail: vps@sosny.ru.

Zvir Elena Arkadievna, Head of Department
E-mail: ea-zvir@niiar.ru.

Ilyin Pavel Aleksandrovich, Head of Laboratory
E-mail: ilyinpavel74@yandex.ru.

Teplov Vladimir Gennadievich, Leading Engineer
E-mail: saurial@live.ru