

УДК 546.791:539.173.8+546.799.4:621.039.516.22

## Определение выгорания и изотопного состава отработавшего топлива ВВЭР-365

СТЕПАНОВ А. В., МАКАРОВА Т. П., БИБИЧЕВ Б. А., ФРИДКИН А. М., ЛОВЦЮС А. В., ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ Л. Д., ЛИПОВСКИЙ А. А., ТИМОФЕЕВ А. Н.

Цель настоящей работы — определение содержания и изотопного состава неодима, урана, плутония и трансплутониевых элементов в образцах твэлов ВВЭР-365 Нововоронежской АЭС и исследование корреляции между отношениями концентраций некоторых нуклидов тяжелых элементов и выгоранием.

**Методы исследования.** Образцы топлива с начальным обогащением 3% по  $^{235}\text{U}$  изготавливали из твэлов двух по-разному облученных кассет (табл. 1). Расположение твэлов в исследуемых кассетах показано на рис. 1 (в кассете ДР-3 № 80 поглощающие элементы отсутствовали). Кассеты ДР-3 № 80 и ПР-3 № 223 облучали в течение 342 и 1032 сут соответственно. При облучении эти кассеты не помещали рядом с отражателем или кассетой оперативного регулирования мощности реактора. Время охлаждения топлива в кассетах до момента анализа образцов составило 3,5 года для ДР-3 № 80 и 4,5 года для ПР-3 № 223.

Топливо растворяли в 8 М  $\text{HNO}_3$ . Концентрацию урана в полученных растворах определяли потенциометрическим титрованием по методу Дэвиса — Грея — Эберле с использованием полуавтоматического титратора [1]. Концентрацию плутония находили методом изотопного разбавления  $^{238}\text{Pu}$  в сочетании с альфа-спектрометрическим анализом [2]. Изотопный состав этих элементов после их хроматографической очистки определяли с помощью масс-спектрометра.

Для выделения неодима и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов топлива использовали лантан-фторидный метод с последующим электромиграционным разделением группы редко-

земельных элементов (РЗЭ) и ТПЭ на ватмане-31, пропитанном раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты [3]. Концентрацию  $^{148}\text{Nd}$ , служившего монитором выгорания, определяли методом изотопного разбавления  $^{142}\text{Nd}$  в сочетании с масс-спектрометрическим анализом. Число атомов  $^{148}\text{Nd}$  в единице массы раствора рассчитывали по уравнению

$$N_{148} = N_{142}^s (R^m - H_1 - R^s) / 1 - \frac{R^m - H_1 - R^s}{R^v H_2 - H_3} \frac{1}{M},$$

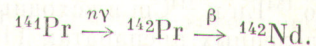
где  $N_{148}$  — число атомов  $^{148}\text{Nd}$  в 1 г раствора;  $N_{142}^s$  — число атомов внесенной «метки» —  $^{142}\text{Nd}$ ;  $R^m$ ,  $R^v$ ,  $R^s$  — изотопные отношения масс 148/142 во фракции неодима в пробах с меткой, без метки и в собственно метке соответственно;  $M$  — масса анализируемого раствора;

$$H_1 = N_{142(\text{природн.})} / N_{142}^s;$$

$$H_2 = N_{142(\text{суммарн.})} / N_{142(\text{Pr})};$$

$$H_3 = N_{148(\text{природн.})} / N_{142(\text{Pr})}$$

поправки, учитывающие загрязнение пробы природным неодимом и образование  $^{142}\text{Nd}$  в реакции



Концентрацию нуклидов америция и кюрия находили методом  $\alpha$ -спектрометрии. Тонкослойные

Таблица 1

Номера кассет, твэлов и позиции взятия образца по высоте твэлов

Номер образца	Номер кассеты	Номер твэла	Позиция по высоте твэла, мм
1	ДР-3 № 80	98	425
2	ДР-3 № 80	76	2125
3	ДР-3 № 80	4	375
4	ДР-3 № 80	4	1125
5	ПР-3 № 223	107	50
6	ПР-3 № 223	87	375
7	ПР-3 № 223	76	375
8	ПР-3 № 223	69	625
9	ПР-3 № 223	69	1625

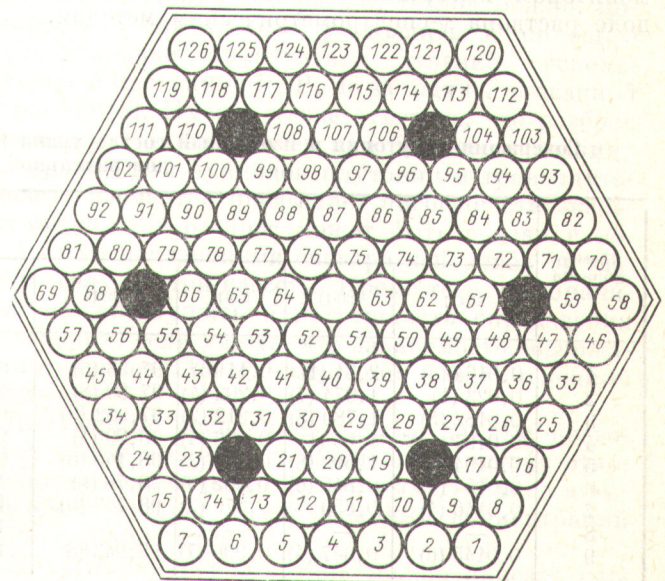


Рис. 1. Картограмма расположения твэлов в исследуемых кассетах: ● — поглощающие элементы

3-0938  
БИБЛИОТЕКА

Таблица 2

Сравнение результатов определения выгорания топлива в образцах твэлов различными методами при доверительной вероятности 0,95\*

Номер образца	Выгорание, кг/т U			
	по $^{148}\text{Nd}$	по $^{137}\text{Cs}$	по методу тяжелых атомов	среднее значение
1	6,0 (1)	6,1 (1)	6,5 (3)	6,1 (1)
2	—	10,6 (2)	10,8 (3)	10,7 (2)
3	13,2 (3)	12,7 (2)	13,2 (4)	13,1 (2)
4	14,8 (3)	14,5 (2)	14,7 (4)	14,6 (2)
5	15,2 (2)	14,9 (2)	15,4 (4)	15,2 (2)
6	28,0 (6)	28,3 (5)	29 (1)	28,3 (5)
7	28,9 (5)	28,8 (5)	30 (1)	28,9 (5)
8	33,2 (5)	32,5 (6)	34 (1)	32,2 (5)
9	33,7 (6)	33,5 (6)	34 (1)	33,7 (6)

\* Здесь и в табл. 3,4 цифры в скобках относятся к последней значащей цифре и означают доверительный интервал приведенных величин.

источники этих элементов получали электролитическим нанесением хлоридов америция и кюрия из раствора в диметилсульфоксиде на металлические подложки после электромиграционного выделение названных элементов [4]. Близость химических свойств трехвалентных америция, кюрия и европия позволила использовать в качестве репера для оценки их химического выхода нуклиды  $^{154}\text{Eu}$  и  $^{244}\text{Cm}$ , присутствовавшие в топливе. Концентрацию  $^{154}\text{Eu}$  и  $^{244}\text{Cm}$  в исходных растворах топлива и выделенных препаратах ТПЭ измеряли соответственно  $\gamma$ - и  $\alpha$ -спектрометрическими методами. Концентрацию  $^{137}\text{Cs}$ , также служившего монитором выгорания, находили в аликвотной доле раствора  $\gamma$ -спектрометрическим методом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Выгорание топлива определяли тремя методами: по изменению изотопного состава тяжелых элементов [3], по накоплению  $^{148}\text{Nd}$  и накоплению  $^{137}\text{Cs}$ . При вычислении выгорания двумя последними методами использовали средневзвешенные значения выходов  $^{148}\text{Nd}$  и  $^{137}\text{Cs}$  при делении  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  тепловыми нейтронами и  $^{238}\text{U}$  нейтронами деления [5]. При этом вклад каждого делящегося нуклида в полное число делений находили с помощью первого метода. Значения кумулятивных выходов  $^{148}\text{Nd}$  и  $^{137}\text{Cs}$  для указанных выше делящихся нуклидов взяты из работы [6].

В табл. 2 приведены значения выгорания топлива, полученные тремя методами. Как следует из этой таблицы, данные в пределах погрешности измерений согласуются между собой.

В табл. 3,4 представлены результаты определения изотопного состава и содержания нуклидов урана, плутония, америция и кюрия в исследованных образцах отработавшего топлива в конце облучения. Для  $^{241}\text{Am}$  приведено также его содержание и в момент анализа.

Интересно сопоставить экспериментальные значения содержания основных нуклидов урана и плутония в отработавшем топливе ВВЭР с расчетными данными. На рис. 2, 3 показаны расчетные зависимости содержания нуклидов урана и плутония от выгорания топлива в кассетах ВВЭР-365 с обогащением топлива 3%, полученные с помощью программы POP [7]. Там же приведены экспериментальные значения содержания нуклидов урана и плутония в образцах твэлов, полученные в настоящей работе и работе [8]. Из рис. 2 следует, что экспериментальные точки находятся систематически ниже расчетных кривых для  $^{235}\text{U}$  и выше для  $^{236}\text{U}$ . Среднее отклонение расчетных

Таблица 3

Содержание плутония и изотопный состав урана и плутония в образцах твэлов в конце облучения при доверительной вероятности 0,95\*

Номер образца	Изотопный состав, мас.%									Содержание Pu, кг/т U
	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	
1	0,0164 (8)	2,31 (1)	0,11 (6)	97,53 (6)	0,0732 (6)	87,33 (2)	9,73 (2)	2,715 (6)	0,151 (2)	3,40 (3)
2	0,023 (1)	1,974 (7)	0,202 (4)	97,80 (8)	0,183 (1)	79,79 (3)	13,62 (3)	5,861 (8)	0,542 (6)	5,22 (4)
3	0,0182 (5)	1,789 (8)	0,212 (2)	97,982 (8)	0,223 (2)	76,22 (6)	15,58 (7)	7,11 (1)	0,875 (3)	5,73 (3)
4	0,0187 (11)	1,66 (1)	0,236 (4)	98,09 (1)	0,256 (1)	73,92 (3)	16,77 (2)	7,90 (3)	1,15 (4)	6,18 (3)
5	0,0194 (6)	1,592 (8)	0,249 (2)	98,140 (8)	0,397 (3)	73,46 (2)	18,07 (2)	6,99 (1)	1,13 (2)	5,11 (4)
6	0,0154 (7)	0,845 (6)	0,382 (9)	98,76 (1)	1,050 (7)	59,08 (2)	22,82 (2)	12,62 (1)	4,42 (1)	9,11 (12)
7	0,0146 (4)	0,859 (5)	0,379 (3)	98,747 (6)	1,002 (4)	58,93 (2)	22,84 (2)	12,79 (1)	4,432 (5)	—
8	—	—	—	—	1,312 (8)	55,87 (1)	23,51 (1)	13,699 (8)	5,606 (6)	9,41 (15)
9	0,0145 (6)	0,647 (4)	0,996 (7)	98,943 (8)	1,361 (8)	55,25 (3)	23,89 (3)	13,52 (1)	5,96 (1)	9,64 (29)

\* Содержание плутония отнесено к урану в отработавшем топливе.

Таблица 4

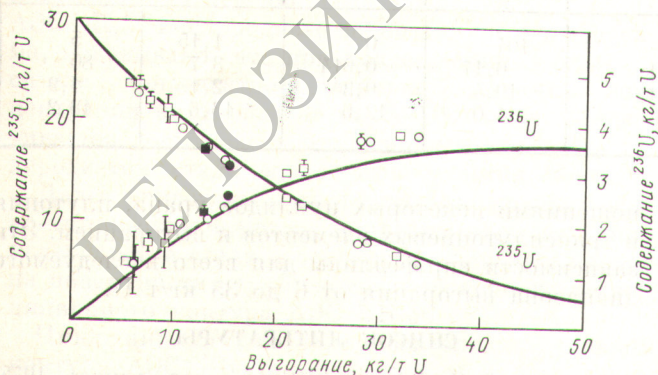
Содержание нуклидов трансплутониевых элементов в образцах твэлов в конце облучения при доверительной вероятности 0,95\*, 10<sup>3</sup> кг/т U

Номер образца	241Am		243Am	242Cm	244Cm
	в момент анализа	в конце облучения			
1	17,0 (2)	0,3	0,5 (2)	0,19 (2)	0,076 (7)
2	42 (3)	—	0,8 (2)	0,47 (4)	0,12 (1)
3	50 (4)	2	2,3 (4)	0,66 (7)	0,26 (8)
4	114 (4)	—	2,5 (5)	1,6 (1)	0,95 (4)
5	84 (6)	4	2,2 (5)	0,48 (5)	0,38 (3)
6	206 (13)	30	45 (8)	10,3 (9)	10,8 (6)
7	290 (20)	—	38 (8)	19,0 (1,5)	15,0 (7)
8	250 (30)	30	59 (13)	18 (2)	25 (2)
9	300 (10)	30	97 (17)	19 (1)	30 (1)

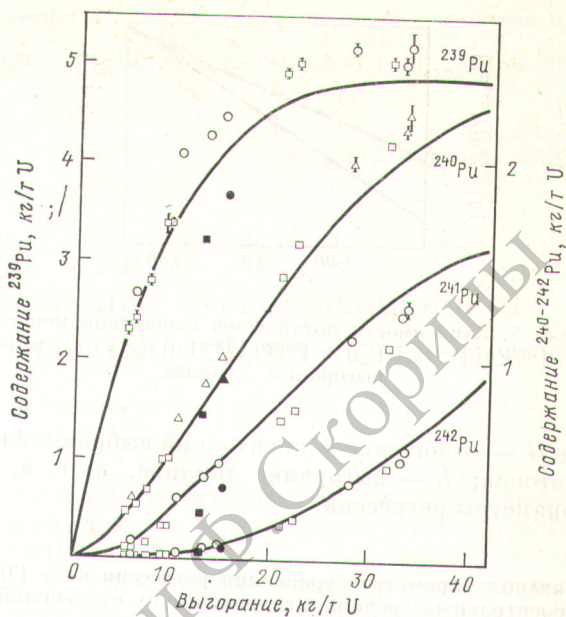
\* Содержание нуклидов ТПЭ отнесено к урану в отработавшем топливе.

и экспериментальных значений, полученных в настоящей работе по содержанию <sup>235</sup>U и <sup>236</sup>U в образцах твэлов, составляет соответственно 7,8 и 8,4%.

Систематическое отклонение расчетных и экспериментальных данных характерно и для содержания изотопов плутония (см. рис. 3). Экспериментальные точки при значениях выгорания больше 10 кг/т U расположены систематически выше расчетных кривых для <sup>239</sup>Pu и <sup>240</sup>Pu и ниже для <sup>241</sup>Pu и <sup>242</sup>Pu. Исключение составляют два образца из концевых участков твэлов. Среднее отклонение расчетных и экспериментальных значений содержания <sup>239</sup>Pu и <sup>240</sup>Pu во всех образцах твэлов, рассматриваемых в настоящей работе (за исключением концевого образца), составляют соответственно 9,3 и 10,3%. Содержание <sup>239</sup>Pu в концевых



Р и с. 2. Зависимость уменьшения содержания <sup>235</sup>U и накопления <sup>236</sup>U от выгорания топлива (○, ● — настоящая работа; □, ■ — работа [8]; ●, ■ — концевые образцы; — — расчет по программе POP)



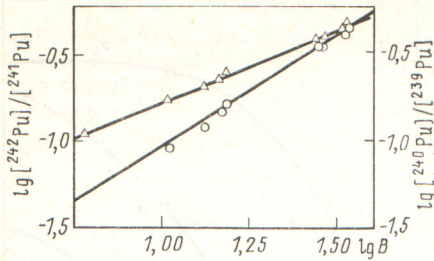
Р и с. 3. Зависимость накопления изотопов Pu от выгорания топлива (○, △, ●, ▲ — настоящая работа; □, ■ — работа [8]; ●, ▲, ■ — концевые образцы; — — расчет по программе POP)

образцах значительно меньше расчетного. Это расхождение может быть, по крайней мере, частично обусловлено смягчением спектра нейтронов на границе активной зоны ВВЭР-365, которое не учитывается в программе POP. В этой программе используется асимптотическое приближение для расчета выгорания и нуклидного состава топлива. Систематические расхождения расчетных и экспериментальных данных о содержании нуклидов урана и плутония в образцах твэлов можно, по видимому, значительно уменьшить с помощью коррективы эффективных сечений, используемых в программе POP, по методике, описанной в работе [8]. Нужно также отметить, что разброс экспериментальных точек при близких значениях выгорания для нуклидов плутония и трансплутониевых элементов превышает погрешности эксперимента. Этот разброс может быть связан с локальными изменениями спектра нейтронов от твэла к твэлу внутри кассеты. Кроме того, его причиной может служить и погрешность определения выгорания, если учесть, что зависимость содержания нуклидов ТПЭ от выгорания носит степенной характер.

Полученные экспериментальные данные позволяют также исследовать корреляции между отношениями концентраций некоторых нуклидов и выгоранием топлива и отношениями концентраций двух пар нуклидов.

Корреляции первого типа можно описать следующим уравнением прямой регрессии:

$$\lg R = k + a \lg B, \quad (3)$$



Р и с. 4. Зависимости логарифмов отношения концентраций  $[^{242}\text{Pu}]/[^{241}\text{Pu}]$  (○) и  $[^{240}\text{Pu}]/[^{239}\text{Pu}]$  (△) от логарифма выгорания топлива

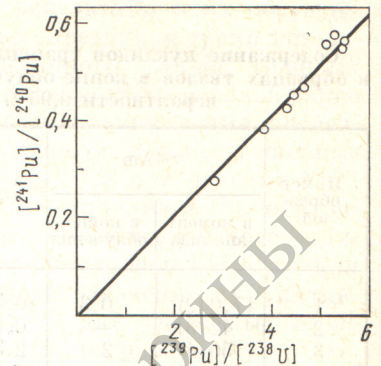
где  $R$  — отношение концентраций выбранной пары изотопов;  $B$  — выгорание топлива, кг/т;  $a$ ,  $k$  — параметры регрессии.

Таблица 5

Значения параметров уравнения регрессии вида (3) и их относительных средних квадратических отклонений ( $S_r$ )

$R$	$a$	$k$	$S_r(a)$ , %	$S_r(k)$ , %
$[^{240}\text{Pu}]/[^{239}\text{Pu}]$	0,79	-1,57	2,5	1,3
$[^{242}\text{Pu}]/[^{241}\text{Pu}]$	1,23	-2,26	3,2	2,2
$[^{242}\text{Pu}]/[^{238}\text{U}]$	2,62	-7,30	3,4	4,1
$[^{240}\text{Pu}]/[^{238}\text{U}]$	1,04	-4,20	3,8	4,81
$[^{242}\text{Pu}]/[^{240}\text{Pu}]$	1,59	-3,00	2,5	3,3
$[^{243}\text{Am}]/[^{242}\text{Pu}]$	1,4	-3,0	14,3	3,0
$[^{243}\text{Am}]/[^{242}\text{Pu}]$	4,0	-10,2	5,0	27,5
$[^{242}\text{Cm}]/[^{238}\text{U}]$	3,5	-10,8	11,4	14,8
$[^{244}\text{Cm}]/[^{238}\text{U}]$	4,7	-11,8	4,3	6,8
$[^{244}\text{Cm}]/[^{243}\text{Am}]$	0,7	-1,6	4,3	43,8

Р и с. 5. Зависимость отношения концентраций  $[^{241}\text{Pu}]/[^{240}\text{Pu}]$  от отношения концентраций  $[^{239}\text{Pu}]/[^{238}\text{U}]$



приведено несколько примеров корреляций типа (3) и (4).

**Выводы.** Значения выгорания топлива в образцах твэлов ВВЭР-365, определенные по методу тяжелых атомов и накоплению  $^{148}\text{Nd}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , совпадают в пределах погрешности измерений. Это свидетельствует об отсутствии заметной миграции  $^{137}\text{Cs}$  в топливе такого реактора.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных о содержании основных нуклидов урана и плутония в топливе ВВЭР-365 показывает, что имеются систематические расхождения между этими данными, которые, по-видимому, можно существенно уменьшить с помощью корректировки основных эффективных сечений, используемых в расчетах. Для этого необходимо дальнейшее получение экспериментальных данных по изотопному составу топлива ВВЭР.

Для топлива ВВЭР-365 найдены простые линейные или логарифмические зависимости между от-

Таблица 6

Параметры корреляций вида (4) и их средние квадратические отклонения  $S_r$

$R_y$	$R_x$	$m$	$c$	$s_r(m)$ , %	$s_r(c)$ , %
$[^{241}\text{Pu}]/[^{240}\text{Pu}]$	$[^{239}\text{Pu}]/[^{238}\text{U}]$	104	0	1,15	5
$[^{236}\text{U}]/[^{238}\text{U}]$	$([^{235}\text{U}]_0 - [^{235}\text{U}])/[^{238}\text{U}]$	0,17	0,014	3,7	80
$1 - [^{239}\text{Pu}]/\Sigma \text{Pu}$	$([^{235}\text{U}]_0 - [^{235}\text{U}])/\Sigma [\text{U}]$	19,4	0,3	2,1	1,9
$\Sigma [\text{Pu}]/\Sigma [\text{U}]$	$([^{235}\text{U}]_0 - [^{235}\text{U}])/\Sigma [\text{U}]$	4,0	12,6	13,6	18,2

Корреляции второго типа описываются уравнением

$$R_y = mR_x + c, \quad (4)$$

где  $R_y$  и  $R_x$  — отношения концентраций пар изотопов;  $m$  и  $c$  — параметры регрессии.

На основе данных табл. 3, 4 и схемы накопления нуклидов трансурановых элементов в топливе ВВЭР составлены некоторые уравнения регрессии типа (3) и (4). Значения параметров этих уравнений, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в табл. 5 и 6. На рис. 4 и 5

показаны зависимости некоторых нуклидов урана, плутония и трансураниевых элементов и выгоранием. Эти зависимости справедливы для всего исследуемого диапазона выгорания от 6 до 35 кг/т U.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рыжковский М. В. и др. «Журн. анал. химии», 1978, т. 33, № 3, с. 499.
- Липовский А. А., Хольнов Ю. В. In: Proc. Symp. Safeguarding Nuclear Materials. V. 2. Vienna, IAEA-SN-201/65, 1976, p. 165.
- Макарова Т. П., Степанов А. В., Гритченко З. Г. «Isotopenpraxis», 1976, Bd 12, N 11, S. 424.

4. Handbey T., Cooper Y. «Anal. Chem.», 1969, v. 41, N 2, p. 381.
5. Габескирия В. Я., Грызина В. В., Новиков Ю. Б. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 4, с. 240.
6. Meek M., Rider B. NEDO-12154-1, 1974.
7. Сидоренко В. Н., Беляева Е. Д. Препринт ИАЭ-4171. М., 1966.
8. Новиков Ю. Б., Габескирия В. Я., Масленникова М. Н. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 4, с. 278.
9. Luffin J., Szatmary Z., Vanuxem J. «J. Nucl. Energy», 1972, v. 26, p. 627.

Поступила в Редакцию 27.08.79  
В окончательной редакции 18.03.80

УДК 621.039.53

## Опыт применения углеродистой стали при бескоррекционном водно-химическом режиме на АЭС ВК-50

ЗАБЕЛИН А. И., АНДРЕЕВА А. Б., ЕЩЕРКИН В. М., СТУПИНА Л. Н., КОРНИЛОВ А. С., ШМЕЛЕВ В. Е., ЧЕЧЕТКИН Ю. В.

Проблема использования углеродистой стали в основных контурах АЭС становится все более актуальной. Однако несмотря на многочисленные лабораторные и стендовые испытания [1], свидетельствующие о высокой надежности углеродистой стали в кислородсодержащих воде и паре, а также на положительный отечественный и зарубежный опыт энергетических установок, работающих на органическом топливе, до сих пор не существует единого мнения о возможности замены на АЭС остродефицитной нержавеющей стали на углеродистую.

В этом аспекте опыт эксплуатации АЭС ВК-50 следует рассматривать как уникальный промышленный эксперимент по применению углеродистой стали в циркуляционных контурах энергетических установок с кипящим ядерным реактором. Результаты, полученные после испытаний длительностью 100 000 ч, свидетельствуют о высокой работоспособности и надежности углеродистой стали в условиях парового участка контура. В то же время опыт эксплуатации некоторых тепловых станций, в частности Конаковской ГРЭС, и результаты, полученные в течение года после внедрения на АЭС ВК-50 кислородного водно-химического режима, показывают, что при поддержании в теплоносителе конденсатно-питательного тракта концентрации кислорода не менее 200 мкг/кг обеспечивается достаточная коррозионная стойкость углеродистой стали и на этом участке контура.

Далее приведены результаты исследования водно-химических режимов, коррозионного состояния углеродистой стали и стойкости защитных пленок на поверхностях трубопроводов основного циркуляционного контура АЭС ВК-50.

Цикл циркуляции теплоносителя в основном контуре АЭС ВК-50 осуществляется следующим образом. Насыщенный пар, вырабатываемый в реакторе через сепараторы высокого (СВД) и низкого (СНД) давления, подается непосредственно на турбину АК-70-13. Конденсат отработанного пара направляется конденсатными насосами через

две ступени подогревателей низкого давления (ПНД) в деаэратор атмосферного типа (давление 0,12 МПа, температура 377 К). Деаэрированный конденсат питательными насосами высокого давления подается в реактор и на охлаждение механизмов СУЗ.

Корпуса СВД и СНД, паропроводы, корпуса конденсаторов, конденсаторопроводы, корпуса подогревателей низкого давления и деаэраторов и питательный тракт до отсекающей арматуры выполнены из углеродистой стали 20, 22к, 3, что составляет 32,8% общей поверхности всего контура.

С момента пуска АЭС ВК-50 (15 октября 1965 г.) работает по водно-химическому режиму с дозировкой гидразин-гидрата, однако уже через короткий промежуток времени (до 2 ноября 1965 г.) оказалось, что этот режим не пригоден для трубных систем конденсаторов турбины, подогревателей низкого давления и других теплообменников, изготовленных из латуни [2]. Поэтому в дальнейшем никакой коррекции водно-химического режима не проводили.

Неотлаженность режимов работы основного оборудования, приводившая к частым длительным простоям, а также остатки монтажных загрязнений явились причиной неустойчивости водно-химических показателей в первые годы эксплуатации станции. По мере отмывки контура, отладки оборудования и совершенствования его обслуживания эти показатели постепенно улучшались и начиная с 1968—1969 гг. практически стабилизировались.

Состояние поверхностей основного контура после первых трех лет эксплуатации было удовлетворительным, без признаков прогрессирующей коррозии углеродистой стали. Тогда же методом электронографии было обнаружено образование защитных окисных пленок, состоящих из магнетита  $Fe_3O_4$  и магемита  $\gamma-Fe_2O_3$  [3].

Оценка коррозионного поведения трубопроводов основного контура после 100 000 ч эксплуата-