

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ^{232}U И ^{236}Pu В ОБРАЗЦАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2020 г. В. Н. Момотов^{а,б,*}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а, А. Ю. Баранов^б

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов, 433510, Димитровград Ульяновской обл.,
Западное шоссе, д. 9

^б Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ», 433511, Димитровград Ульяновской обл., ул. Куйбышева, д. 294

*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 17.12.2018, после доработки 12.02.2019, принята к публикации 19.02.2019

Исследованы основы ионообменного выделения и очистки фракций урана и плутония из растворов облученного ядерного топлива для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu методом альфа-спектрометрии. С использованием предложенной процедуры определено массовое содержание ^{232}U и ^{236}Pu в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (СНУП ОЯТ), облученного в реакторе БН-600.

Ключевые слова: облученное ядерное топливо, уран, плутоний, альфа-спектрометрия, ионообменная хроматография

DOI: 10.31857/S0033831120010098

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения эффективности ядерной энергетики является повторное использование урана и плутония, выделенных при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ). Многократное рециклирование урана и плутония приводит к накоплению нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu [1–3], в цепочке распада которых образуются ряд короткоживущих гамма-излучателей (рис. 1). Наибольший вклад в повышение общего гамма-фона рециклизированного ОЯТ вносит ^{208}Tl , испускающий гамма-кванты с энергией 2.6 МэВ [1, 4, 5].

Для оценки дозовой нагрузки на персонал при производстве топлива из регенерированных урана и плутония, определения оптимального числа рециклов, уточнения расчётных кодов необходима методика количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в облученном ядерном топливе. Доля нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu в ОЯТ находится на уровне 10^{-7} – 10^{-9} от общей массы урана и плутония, поэтому

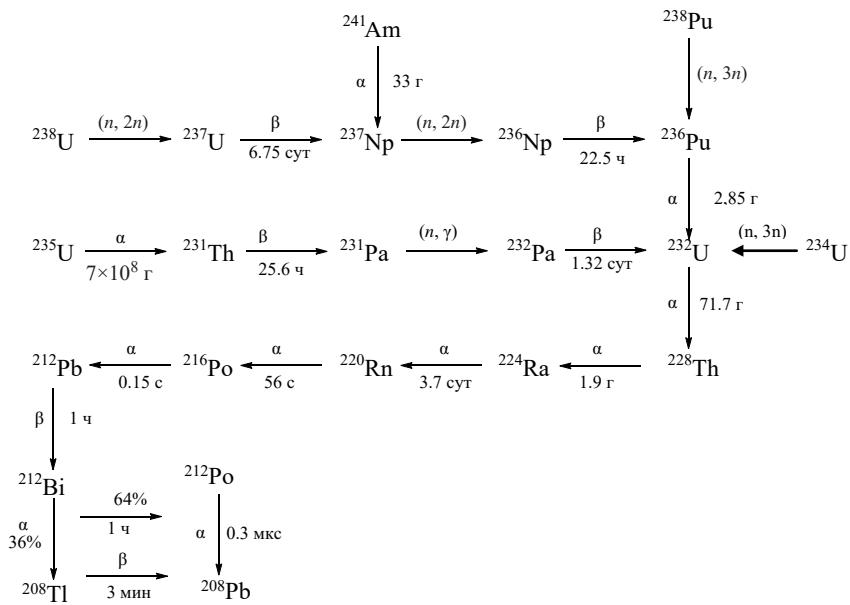
для их количественного определения используют метод альфа-спектрометрии [6–8].

Для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu альфа-спектрометрическим методом необходима глубокая очистка выделяемых фракций урана и плутония от трансплутониевых элементов и продуктов деления.

Целью данной работы является разработка процедуры получения фракций урана и плутония из раствора ОЯТ со степенью очистки, достаточной для определения массового содержания нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu альфа-спектрометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с использованием модельных растворов урана, содержащих 99.6% ^{233}U и 0.4% ^{232}U , и плутония, содержащих 73.4% ^{238}Pu и 26.6% ^{240}Pu по альфа-активности. Из указанных растворов весовым методом готовили смесь, содержащую уран и плутоний в соотношении 25 : 1 по массе, при этом суммарная альфа-ак-

Рис. 1. Накопление нуклидов ^{232}U и ^{236}Pu при облучении ядерного топлива.

тивность нуклидов каждого элемента находилась на уровне 10^5 Бк. Результаты, полученные при проведении модельных экспериментов, проверяли с использованием азотнокислых растворов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000 и выдержанного на момент анализа в течении 8 лет, уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 с выдержкой 5 лет, и смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600 с выдержкой на момент анализа 1.5 года. Выделение и аффинажную очистку фракций урана и плутония проводили из солянокислых и азотнокислых растворов с использованием анионообменной смолы Dowex 1×8 (200–400 меш). Для стабилизации плутония в виде Pu^{4+} модельный раствор или растворы ОЯТ дважды упаривали с концентрированными растворами азотной либо соляной кислот в присутствии пероксида водорода.

Для количественной оценки степени взаимной очистки урана и плутония использовали коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$), величину которого рассчитывали с использованием выражения

$$K_{\text{оч}} = \frac{C_{\text{исх}}^i / C_{\text{исх}}^j}{C_{\text{кон}}^i / C_{\text{кон}}^j}, \quad (1)$$

где $K_{\text{оч}}$ – коэффициент очистки; $C_{\text{исх}}^{ij}$ – концентрация элементов в исходном растворе, мг/мл; $C_{\text{кон}}^{ij}$ –

концентрация элементов во фракции i -го элемента после хроматографического разделения, мг/мл.

Контроль за распределением альфа-радионуклидов проводили с использованием установки на базе спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42, выпускаемого НПО «Аспект» (Дубна). Для регистрации альфа-частиц в спектрометре использовался ионно-имплантируемый кремниевый детектор фирмы «СНИИП-ПЛЮС» (Москва) площадью 100 mm^2 . При измерении альфа-спектра эталона на основе плутония-238 из стандартного комплекта ОСАИ установка обеспечивала разрешение ~ 24 кэВ.

Источники для альфа-спектрометрических измерений готовили нанесением аликвоты анализируемого азотнокислого раствора на металлическую подложку с последующей сушкой и прокалкой при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6, 7, 9], что при использовании системы Dowex- 1×8 – HCl (9–11 моль/л) коэффициент распределения (K_p) $\text{Pu}(\text{IV})$ находится в пределах $(5\text{--}7)\times 10^3$, аналогичный показатель для $\text{U}(\text{VI})$ составляет $(5\text{--}8)\times 10^2$. При использовании системы Dowex- 1×8 – HNO_3 (8 моль/л) K_p $\text{Pu}(\text{IV})$ находится

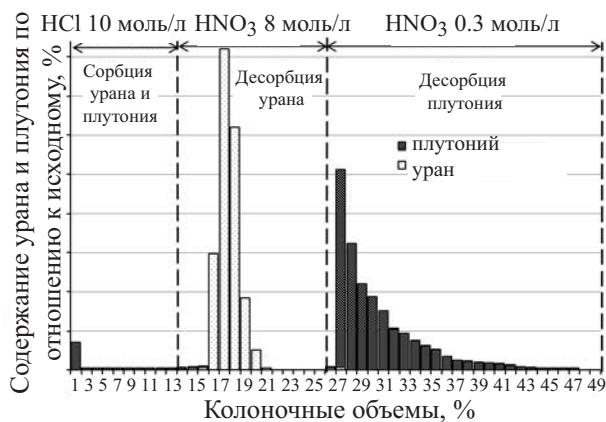


Рис. 2. Распределение урана и плутония по колончным объемам.

на уровне $\sim 10^3$, тогда как для U(VI) он снижается до 8–10.

При использовании растворов соляной кислоты на стадии сорбции и азотной кислоты на стадии десорбции можно получить взаимную очистку урана и плутония, достаточную для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu методом альфа-спектрометрии.

На первом этапе исследований с использованием модельных растворов были определены оптимальные условия выделения фракций урана и плутония. Процесс выделения урана и плутония включал шесть основных стадий:

- 1) приготовление исходного раствора смеси урана и плутония в 10 моль/л HCl;
- 2) стабилизацию плутония в виде Pu^{4+} упариванием с H_2O_2 ;
- 3) сорбцию урана и плутония из 10 моль/л HCl;
- 4) промывку хроматографической колонки 10 моль/л HCl;
- 5) десорбцию урана 8 моль/л HNO_3 ;
- 6) десорбцию плутония 0.3 моль/л HNO_3 .

В соответствии с представленной схемой проведена серия из пяти экспериментов по выделению фракций урана и плутония с радиометрическим анализом каждого колончного объема. Средний результат распределения урана и плутония по колончным объемам представлен на рис. 2.

Видно, что 4.5% плутония проходит в фильтрат на стадии сорбции урана и плутония 10 моль/л

HCl, причем основная доля плутония (3.5% от исходного) находится в первом колончном объеме фильтра. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с неколичественной стабилизацией плутония в четырехвалентном состоянии. Десорбция урана девятью колончными объемами 8 моль/л HNO_3 протекает на 99.0%. Вместе с тем 0.3% от исходного количества плутония вымывается в первых трех колончных объемах на стадии десорбции урана. По результатам альфа-спектрометрического анализа в десяти последующих колончных объемах, полученных на стадии десорбции урана, плутоний не обнаружен. Коэффициент очистки урана, рассчитанный в соответствии с выражением (1), составит 3×10^2 . Для увеличения данного показателя можно отсекать первые три колончных объема на стадии десорбции урана. В соответствии с пределом обнаружения альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность плутония в оставшейся урановой фракции можно принять равной 0.01% от исходной. В этом случае коэффициент очистки урана составит 1×10^4 .

На стадии десорбции плутония 0.3 моль/л HNO_3 вымывается 94.8% плутония, при этом в первых двух колончных объемах обнаружено 0.5% от исходного количества урана. Таким образом, коэффициент очистки плутония от урана составил 200. Если отбросить два первых колончных объема на стадии десорбции плутония, то исходя из предела обнаружения используемой альфа-спектрометрической установки суммарную альфа-активность урана можно принять равной 0.01% от исходной, тогда коэффициент очистки плутония от урана составит 7.4×10^3 .

На основании полученных данных для выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ предложена схема, представленная на рис. 3.

С использованием представленной схемы проведено выделение фракций урана и плутония из раствора уранового оксидного топлива, облученного в реакторе ВВЭР-1000. Проведение однократного процесса выделения урана и плутония показало недостаточную степень очистки фракций для достоверного определения содержания ^{232}U и ^{236}Pu . Поэтому фракции урана и плутония, полученные на первой стадии, подвергали повторной очистке по схеме, представленной на рис. 3, при

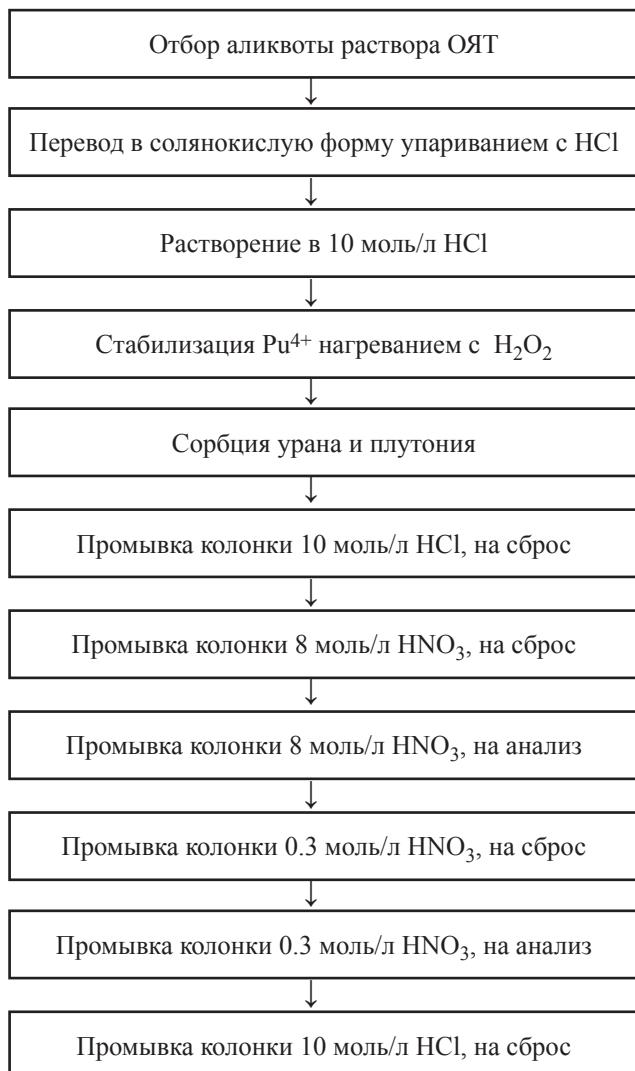


Рис. 3. Схема выделения фракций урана и плутония из растворов ОЯТ.

этот каждую фракцию выделяли на отдельной хроматографической колонке. Полученные в результате повторной очистки спектры урановой и плутониевой фракций представлены на рис. 4, 5.

Из представленных спектров видно, что пики ^{232}U и ^{236}Pu хорошо разрешимы, достигнутая степень очистки достаточна для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в облученном ядерном топливе. Наличие нуклидов кюрия в урановой фракции (рис. 4), вероятно, связано с её загрязнением при проведении радиохимического анализа. Вместе с тем, содержание изотопов кюрия в урановой фракции находится на уровне единиц беккерелей и не мешает достоверной идентификации ^{232}U .

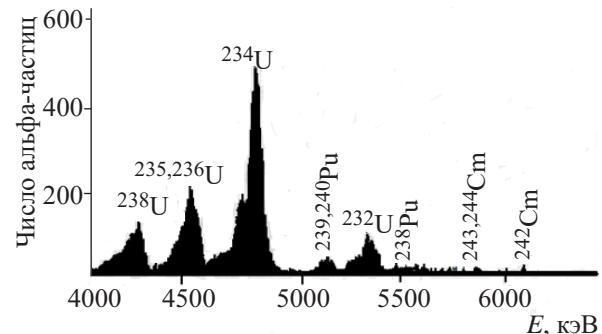


Рис. 4. Альфа-спектр урановой фракции ОЯТ ВВЭР.

С использованием предложенной схемы выделения фракций урана и плутония был проведен анализ 12 образцов уранового оксидного топлива, облученного в реакторе РБМК-1000 на Ленинградской АЭС [10]. Результаты массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu в образцах представлены в таблице. Значения суммарной абсолютной погрешности указаны для доверительной вероятности 0.95.

При расчёте массового содержания ^{232}U в ОЯТ учитывали изотопные соотношения между ^{238}U и ^{235}U , вычисленные по результатам масс-спектрометрических измерений урановой фракции. При определении массового содержания ^{236}Pu учитывали масс-спектрометрические результаты, полученные для изотопов ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu .

Видно, что массовое содержание ^{232}U находится на уровне 10^{-7} , ^{236}Pu – на уровне 10^{-8} кг/т исходного урана. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными авторов статьи [11] и подтверждают эффективность предложенной схемы выделения фракций урана и плутония со степенью их очистки, достаточной для количественного определения ^{232}U и ^{236}Pu в образцах ОЯТ.

Однако при определении массового содержания ^{232}U и ^{236}Pu в СНУП ОЯТ с временем выдержки 1.5 года возникли дополнительные экспериментальные трудности, связанные с высокими дозовыми нагрузками на персонал. По этой причине приходилось проводить анализ более разбавленных растворов, содержащих меньшее количество нуклидов урана и плутония. Двукратная очистка

Массовое содержание ^{232}U и ^{236}Pu в урановом оксидном топливе, облученном в реакторе РБМК-1000

Номер образца	Содержание ^{232}U ($\times 10^7$), кг/т U	Содержание ^{236}Pu ($\times 10^7$), кг/т U
1	7.6 \pm 0.8	0.4 \pm 0.2
2	8.8 \pm 1.0	0.5 \pm 0.2
3	8.8 \pm 1.0	0.5 \pm 0.2
4	5.7 \pm 0.6	0.3 \pm 0.1
5	7.0 \pm 0.7	0.5 \pm 0.2
6	8.2 \pm 0.8	0.7 \pm 0.3
7	8.2 \pm 1.0	0.7 \pm 0.3
8	8.8 \pm 1.1	0.6 \pm 0.2
9	7.3 \pm 0.7	0.5 \pm 0.2
10	8.9 \pm 0.7	0.6 \pm 0.2
11	10.0 \pm 1.5	0.6 \pm 0.2
12	6.3 \pm 0.6	0.5 \pm 0.2

фракций урана и плутония по схеме, представленной на рис. 3, не обеспечила степени очистки, достаточной для достоверной идентификации пиков ^{232}U и ^{236}Pu , главным образом, из-за большого искажения альфа-спектра, вызванного наличием в составе выделяемых фракций урана и плутония нуклидов ^{106}Ru , ^{227}Ac , ^{223}Ra и продуктов их распада.

Для достижения требуемой степени очистки фракций урана и плутония была предложена модифицированная процедура очистки, схема которой представлена на рис. 6. На первой стадии проводили выделение фракций урана и плутония из азотно-кислого раствора с использованием ионообменной смолы Dowex 1 \times 8. Элюаты фракций урана и плутония, полученные на первой стадии, упаривали до

влажных солей, растворяли в 10 моль/л HCl и сорбировали на колонках с анионообменной смолой. Уран элюировали с колонки промывкой 8 моль/л HNO₃. На другой колонке после элюирования урана 8 моль/л HNO₃ элюировали плутоний 0.3 моль/л HNO₃. Для достижения требуемой степени очистки урана и плутония от примесных элементов проводили по два цикла аффинажной очистки каждого нуклида. Альфа-спектры фракций, выделенных по описанной схеме, представлены на рис. 7, 8.

Основные сложности, возникшие при измерении альфа-спектра урановой фракции СНУП ОЯТ, были обусловлены низкой удельной активностью содержащихся в ней изотопов урана. Если для анализа плутониевой фракции изготавливали радиоактивные источники с активными пятнами диаметром 16.6 или 25 мм, то в случае урановой фракции диаметр активной области источника альфа-излучения был увеличен до 55 мм. Это позволило в 5–10 раз увеличить массу урана, нанесенную на подложку. Тем не менее, при наборе альфа-спектра загрузка измерительного тракта спектрометра была меньше 0.1 c^{-1} . Увеличение загрузки путем нанесения на подложку большего количества урана и/или путем приближения источника к детектору не представлялось целесообразным, поскольку оба указанных способа приводят к уширению аппаратурного пика спектра. Кроме того, в обоих случаях также возрастает искажение формы альфа-пика из-за регистрируемого детек-

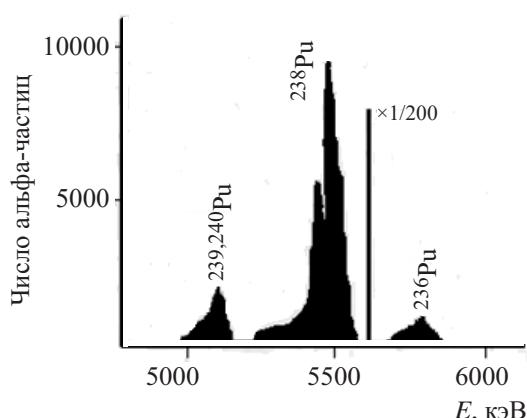


Рис. 5. Альфа-спектр плутониевой фракции ОЯТ ВВЭР.

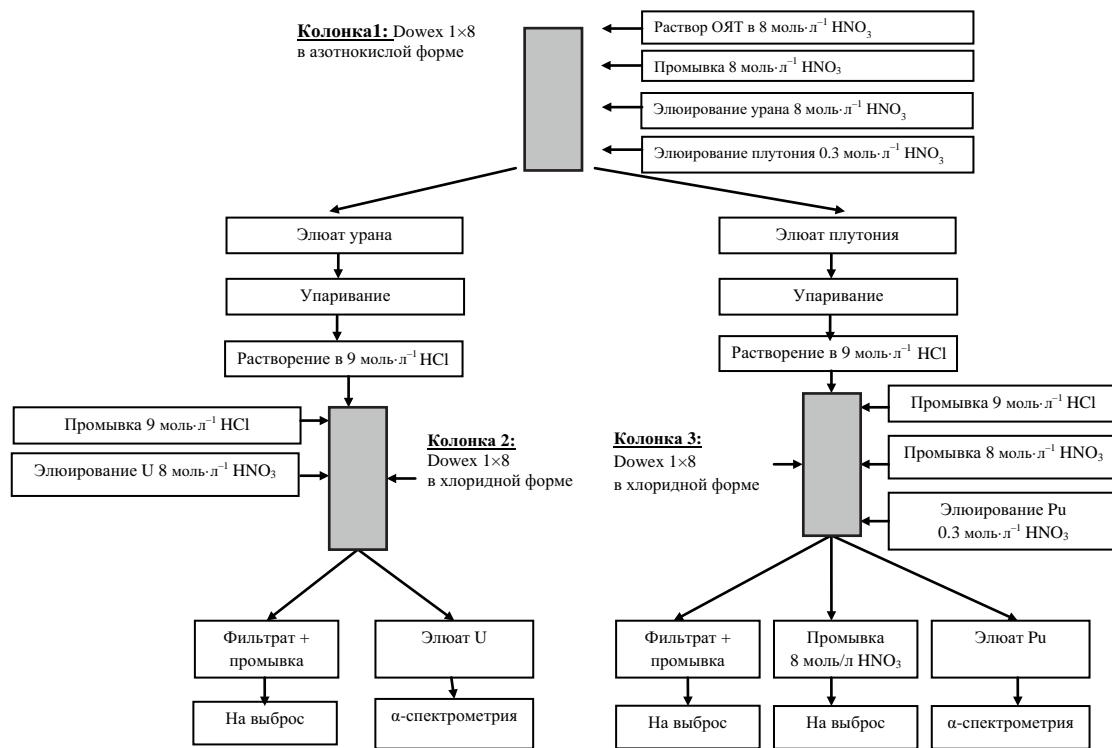


Рис. 6. Схема аффинажа фракций урана и плутония.

тором бета-излучения. Суммарное время набора альфа-спектра урановой фракции составило 6 сут.

В альфа-спектре плутониевой фракции отсутствует пик, соответствующий сумме спектров ^{241}Pu и ^{242}Pu , поскольку согласно данным, полученным при масс-спектрометрическом анализе плутониевой фракции, вклад этих нуклидов в общий альфа-спектр составляет не более 0.02%.

По результатам анализа, проведенного с использованием модифицированной схемы выделения

(рис. 6), массовое содержание ^{232}U в СНУП ОЯТ составило 1.1×10^{-6} кг/т $(\text{U} + \text{Pu})_{\text{исх}}$, $^{236}\text{Pu} - 2.5 \times 10^{-6}$ кг/т $(\text{U} + \text{Pu})_{\text{исх}}$.

Предложена схема анализа образцов ОЯТ, с помощью которой получен массив экспериментальных данных по массовому содержанию ^{232}U и ^{236}Pu в образцах уранового оксидного топлива, облученных в реакторах ВВЭР-1000, РБМК-1000, и образце смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученного в реакторе БН-600.

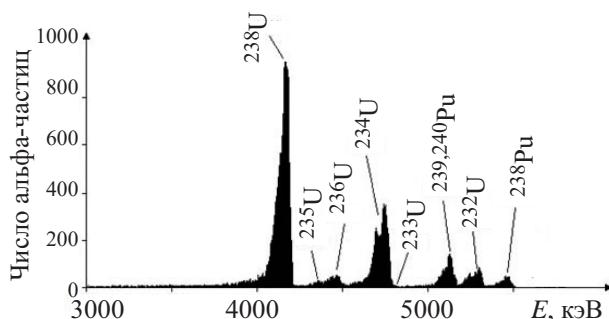


Рис. 7. Альфа-спектр урановой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

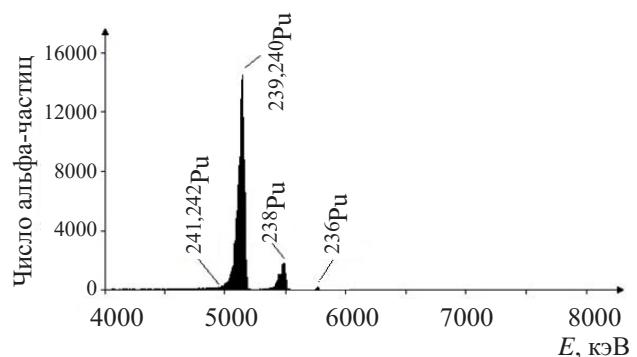


Рис. 8. Альфа-спектр плутониевой фракции выделенной из раствора СНУП ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постоварова Д.В., Ковалев Н.В., Онегин М.С., Бибичев Б.А. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2016. № 1. С. 100.
2. Nuclear Science. Physics of Plutonium Recycling. Vol. VI: Multiple Pu Recycling in Advanced PWRs. Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, 2002. 158 p.
3. Декусар В.М., Карагамян В.С., Калашников А.Г., Капранова Э.Н., Коробицын В.Е., Пузаков А.Ю. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2013. № 4. С. 109.
4. Матвеев Л.В., Центер Э.М. Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985. 72 с.
5. Kang J., Hippel F.N. // Sci. Global Secur. 2001. Vol. 9. P. 1.
6. Wellum R., Molinet R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1984. Vol. 223. P. 523.
7. Solatie D., Carbol P., Peerani P., Betti M. // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89. P. 551.
8. Ramebäck H., Nygren U., Lagerkvist P., Verbruggen A., Wellum R., Skarnemark G. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2008. Vol 266. P. 807.
9. Аналитическая химия плутония / Под ред. А. П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 63.
10. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. // Радиохимия-2018: Тез. докл. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 189.
11. Макаров Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 361.