

ОКИСЛЕНИЕ ОБЛУЧЕННОГО ТОПЛИВА РБМК В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

А. Г. Данилевич, Г. Ф. Чемерский

Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

Предложен метод, позволяющий по измерениям магнитной восприимчивости определять степень доокисления облученного и необлученного ядерного топлива. Удельная магнитная восприимчивость образцов измерялась радиочастотным методом. Степень образования U_3O_8 на поверхности UO_2 рассчитывалась по экспериментальным данным. Определены константы скорости реакции для температур 573 и 623 К. Экспериментальные результаты дают энергию активации для процесса образования U_3O_8 61,9 кДж/моль. По полученным данным найдена константа скорости реакции для комнатной температуры (293 К). Результаты работы показали, что процесс окисления для облученного топлива протекает медленнее, чем для свежего топлива.

Введение

Известно, что необлученное ядерное топливо в виде прессованного диоксида урана испытывает поверхностное разрушение при длительном хранении в атмосферном воздухе даже при комнатной температуре [1]. Причиной этого, как сейчас считается, является образование на его поверхности высших окислов урана типа U_3O_8 , вследствие чего топливные таблетки могут быть практически полностью разрушены в течение 20 лет. Нет причин думать, что для облученного ядерного топлива (ОЯТ) процесс доокисления будет происходить медленнее, напротив, можно ожидать радиационно-стимулированного ускорения этого процесса. Имеются наблюдения в условиях лаборатории образцов топлива, извлеченного из объекта «Укрытие», свидетельствующие о том, что действительно имеет место их разрушение. Теоретический расчет протекания процессов окисления топлива затруднен как вследствие их сложности и многоступенчатости, так и отсутствия надежных исходных данных, необходимых для корректных расчетов. В этой ситуации необходимо проведение целенаправленных экспериментов по определению констант окисления облученного топлива объекта «Укрытие» в лабораторных условиях.

Методика проведения эксперимента

Реализация обсуждаемой задачи сопряжена с рядом технических сложностей, связанных с особенностями исследуемых объектов. Так, например, обычно применяемые при исследовании необлученного топлива методики рентгеноструктурного анализа недостаточно надежны вследствие того, что само ОЯТ является интенсивным источником излучения рентгеновского диапазона. Непосредственное измерение изменения массы образца ограничено необходимостью проведения эксперимента с небольшими количествами исследуемого вещества.

Однако хорошо известно, что диоксид урана является четырехподрешеточным антиферромагнетиком с температурой Нееля 30,8 К. Закись-окись урана U_3O_8 при температуре 25 К также испытывает фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. При этом UO_2 и U_3O_8 существенно отличаются по своей магнитной восприимчивости [2, 3]. Это обстоятельство позволяет определять фазовый состав топлива РБМК путем измерения его магнитной восприимчивости. Была разработана и реализована методика, основанная на измерении магнитной восприимчивости в радиочастотном магнитном поле.

© А. Г. Данилевич, Г. Ф. Чемерский, 2004

Проведенные предварительно измерения магнитной восприимчивости необлученного топлива и ряда стандартных калибровочных веществ (соли $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с близкими магнитными восприимчивостями показали возможность получения достаточно надежных данных. Подробное описание методики приведено в работе [4].

Получение корректных результатов невозможно без обеспечения контролируемых условий окисления. Для этого была разработана установка, позволяющая проводить изотермические отжиги при постоянном давлении воздуха и обеспечивающая достаточную стабильность основных технологических параметров. Экспозиция проводилась приблизительно при нормальном атмосферном давлении и обычной влажности.

Низкие скорости протекания изучаемых процессов (зависящие, естественно, от площади поверхности, на которой происходит реакция окисления) потребовали специальной подготовки исследуемых образцов ОЯТ, в частности их измельчения. При этом удельная поверхность образца существенно возрастает и, соответственно, уменьшается время проведения эксперимента.

Исходный образец массой 414 мг представлял собой измельченный осколок ОЯТ, извлеченный из разорванного твэла помещения 305/2 объекта «Укрытие». Исходное обогащение топлива составляло 2 %, а уровень выгорания достигал значения 15 МВт · сут/кг. Измерения магнитной восприимчивости этого, а также других образцов ОЯТ показали, что облученное топливо объекта в основном является диоксидом урана UO_2 .

Хорошо известно, что процесс окисления диоксида урана происходит в два этапа:



Первый этап протекает при температурах до 523 К, а второй - при температурах выше 523 К [5]. Полного окисления до UO_3 , как правило, не происходит. Нами проводилась экспозиция при температурах 573 и 623 К, что соответствовало окислению UO_2 до закиси-окиси урана U_3O_8 . Таким образом, исключалась возможность образования в образце после проведения отжига окислов U_3O_7 и U_4O_9 .

Параметры, характеризующие кинетику окисления UO_2 , вычислялись по измеренной удельной магнитной восприимчивости образца. При проведении отдельных изотермических отжигов существенно менялась относительная концентрация каждой из фаз, что проявлялось в изменении магнитной восприимчивости образца.

Экспериментальные результаты

Были проведены изотермические экспозиции при температурах $T_1 = 573$ К и $T_2 = 623$ К. После каждого отжига измерялась удельная магнитная восприимчивость образца. Зависимость удельной магнитной восприимчивости смеси от времени экспозиции при двух различных температурах представлена на рис. 1.

По измеренной удельной магнитной восприимчивости определялось относительное содержание UO_2 и U_3O_8 в образце. Для этого была использована методика оценки эффективных значений параметров среды, примененная в работе [6], основанная на разработанной Ландау и Лифшицем теории [7]. Пусть смесь UO_2 и U_3O_8 является однородной и изотропной двухкомпонентной системой. Тогда можно получить выражение для отношения объема U_3O_8 к общему объему образца

$$\frac{V_2}{V} = \frac{\chi - \chi_1}{\chi_2 - \chi_1}, \quad (1)$$

где χ – удельная магнитная восприимчивость образца, измеряемая экспериментально, а $\chi_1 = 104,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$, $\chi_2 = 20,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ – известные значения [2] удельной магнитной восприимчивости UO_2 и U_3O_8 соответственно.

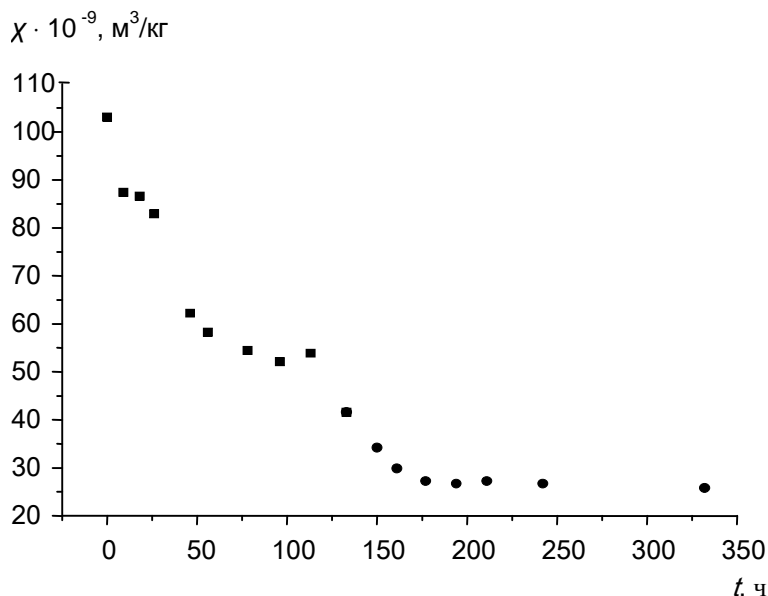


Рис. 1. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ от интегрального времени экспозиции: ■ – $T_{отж} = 573 \text{ К}$; ● – $T_{отж} = 623 \text{ К}$.

Из выражения (1) получаем отношение массы U_3O_8 к общей массе смеси

$$\frac{m_2}{m} = \frac{\rho_2 \frac{V_2}{V}}{\rho_2 \frac{V_2}{V} + \rho_1 \frac{V_1}{V}}, \quad (2)$$

где $\rho_1 = 10960 \text{ кг/м}^3$, $\rho_2 = 8300 \text{ кг/м}^3$ – известные значения [3] плотности UO_2 и U_3O_8 соответственно; $\frac{V_1}{V} = \frac{\chi_2 - \chi}{\chi_2 - \chi_1}$ – отношение объема UO_2 к общему объему образца, полученное аналогично (1).

Для определения параметров доокисления ОЯТ была построена зависимость $\frac{m_2}{m}$ от времени экспозиции при температурах отжига $T_1 = 573 \text{ К}$ и $T_2 = 623 \text{ К}$ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, кинетическая кривая разбивается на два участка, соответствующие различным температурам экспозиции. Каждый из этих участков хорошо аппроксимируется зависимостью вида

$$\frac{m_2}{m}(t) = A(1 - e^{-\nu t}), \quad (3)$$

где предэкспоненциальный множитель A – относительный массовый вклад фазы 2 (U_3O_8) за полное время отжига при определенной температуре; ν – константа скорости реакции при этой же температуре.

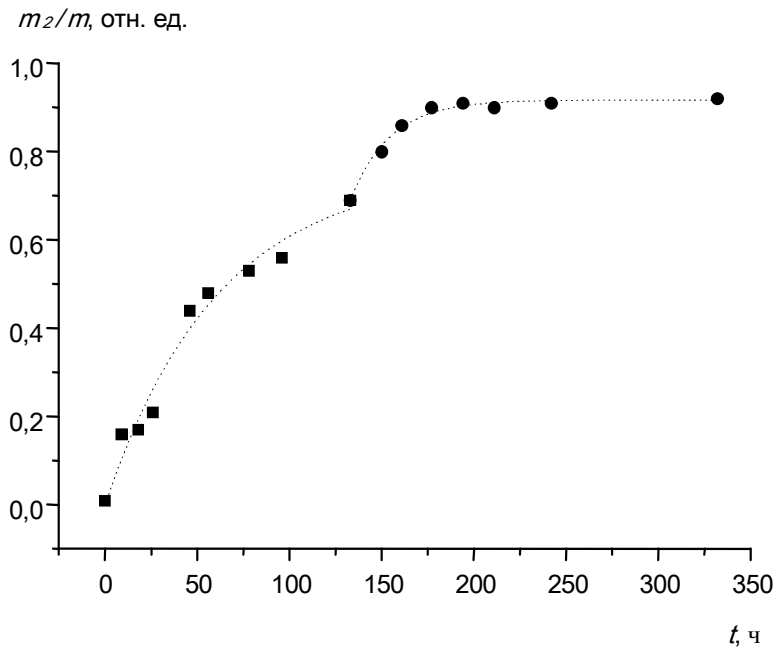


Рис. 2. Зависимости относительной массовой концентрации U_3O_8 в образце ОЯТ от времени экспозиции:

■ - $T_{отж} = 573$ К; ● - $T_{отж} = 623$ К; точечные линии - аппроксимирующие кривые.

Полученные экспериментальные данные, а также результаты расчетов и аппроксимаций приведены в таблице. Значения удельной магнитной восприимчивости усреднены по серии измерений и указаны с погрешностью, рассчитанной как стандартное отклонение по выборке.

T , К	t , ч	$\chi \cdot 10^{-9}$, м ³ /кг	$\frac{m_2}{m}$	$\frac{V_2}{V}$	A	$\nu \cdot 10^{-2}$, ч ⁻¹
573	0	$103,1 \pm 4,98$	0,01	0,01	0,75527	$1,635 \pm 0,309$
	9	$87,4 \pm 4,29$	0,16	0,21		
	18	$86,6 \pm 3,76$	0,17	0,22		
	26	$82,9 \pm 2,69$	0,21	0,26		
	46	$62,2 \pm 3,14$	0,44	0,51		
	56	$58,3 \pm 3,48$	0,48	0,55		
	78	$54,5 \pm 2,15$	0,53	0,6		
	96	$52,1 \pm 3,63$	0,56	0,63		
	113	$53,9 \pm 2,17$	0,54	0,6		
	133	$41,6 \pm 2,32$	0,69	0,75		
623	0	$41,6 \pm 2,32$	0,69	0,75	0,22699	$4,636 \pm 0,458$
	17	$34,2 \pm 2,83$	0,8	0,84		
	28	$29,9 \pm 1,83$	0,86	0,89		
	44	$27,25 \pm 2,77$	0,9	0,92		
	61	$26,7 \pm 1,86$	0,91	0,93		
	78	$27,25 \pm 2,31$	0,9	0,92		
	109	$26,7 \pm 1,86$	0,91	0,93		
	199	$25,8 \pm 1,61$	0,92	0,94		

Отметим, что зависимость вида (3) характерна для простых химических реакций первого порядка, когда одно из исходных веществ имеется в избытке [8, 9]. Действительно, такая ситуация экспериментально реализована в нашем случае, где всегда имеется переизбыток кислорода.

По полученным константам скорости окисления для разных температур протекания процесса была рассчитана энергия активации. Как известно [10], зависимость константы скорости реакции от температуры дается законом Аррениуса

$$v = B \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - температура, при которой осуществляется реакция; B - предэкспоненциальный множитель; E - энергия активации. Учитывая, что предэкспоненциальный множитель B меняется с температурой гораздо медленней, чем сама экспонента, можно считать его постоянным и записать следующее отношение:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)}, \quad (5)$$

где v_1 и v_2 - константы скорости реакции окисления при температурах $T_1 = 573$ К и $T_2 = 623$ К соответственно.

Из отношения (5) можно получить энергию активации

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{v_1}{v_2}. \quad (6)$$

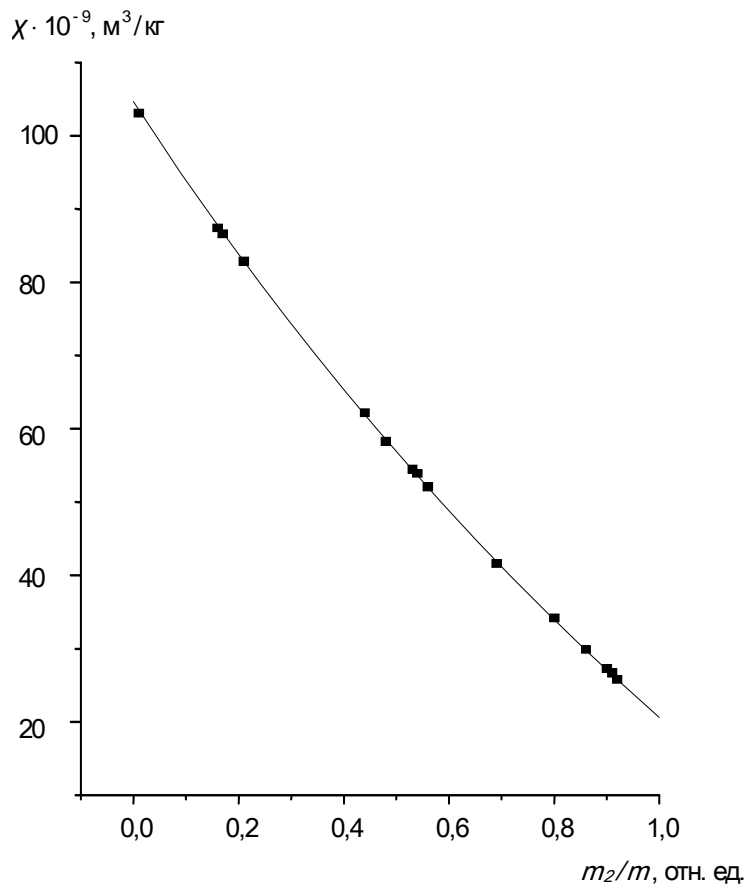
Подстановка определенных экспериментально значений в выражение (6) дает: $E = 61,9$ кДж/моль. Этот результат хорошо согласуется со значениями (48 – 194 кДж/моль), полученными другими авторами [11], для процесса доокисления других типов облученного топлива и свежего топлива.

В работе [12] приведены экспериментальные данные по скорости окисления необлученного топлива в виде таблеток в разных газовых средах, в том числе и в воздухе. Сравнение констант скорости окисления при температуре 573 К, полученных авторами [12] для необлученного топлива $3,66 \cdot 10^{-1}$ ч⁻¹, с нашими данными для ОЯТ $1,63 \cdot 10^{-2}$ ч⁻¹ показывает, что облученное топливо доокисляется медленней, чем необлученное. Таким образом, сделанное выше предположение о том, что возможно радиационно-стимулированное ускорение процесса окисления ОЯТ является ошибочным, наоборот, наличие продуктов распада урана приводит к замедлению реакции доокисления UO_2 до U_3O_8 . Этот результат подтверждается также и авторами работ [13, 14].

Как известно, топливо РБМК представляет собой прессованный порошок UO_2 и его окисление происходит в пространстве между отдельными зернами вещества. Поэтому еще одним возможным фактором, замедляющим процесс окисления облученного топлива, может выступать наличие гелия как продукта альфа-распада в межзеренном пространстве. Однако для подтверждения высказанной гипотезы необходимо проведение исследований по оценке количеств образующегося гелия.

Имея данные по энергии активации процесса окисления, можно рассчитать константу скорости реакции при комнатной температуре (293 К). Из отношения (5) получим $v = 6,7 \cdot 10^{-8}$ ч⁻¹. Следует отметить, что данное значение константы скорости реакции получено для измельченного ОЯТ. В реальных же условиях ОЯТ представляет собой таблетки, которые окисляются только по поверхности, и поверхностный слой высших

окислов (U_3O_7 , U_4O_9 , U_3O_8) может препятствовать проникновению кислорода. Поэтому для реальных условий объекта «Укрытие» константа скорости окисления ОЯТ может быть меньше.



Таким образом, видно, что измерение магнитной восприимчивости образцов облученного и свежего топлива дает возможность определять степень их доокисления и параметры реакции окисления. Эта методика позволяет прогнозировать состояние ОЯТ в объекте «Укрытие» в будущем [15]. Возможно также использование данного метода при экспресс-анализе состояния топлива РБМК. Для этого на рис. 3 приведена расчетная зависимость удельной магнитной восприимчивости ОЯТ в зависимости от степени его окисления.

Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости ОЯТ от степени его доокисления. Точки на кривой соответствуют экспериментально полученным значениям удельной магнитной восприимчивости.

Выводы

1. Предложен и опробован на практике метод определения степени доокисления облученного и свежего ядерного топлива по измеренной удельной магнитной восприимчивости.
2. Проведено экспериментальное определение удельной магнитной восприимчивости образцов ОЯТ объекта «Укрытие» при комнатной температуре и установлено, что облученное топливо объекта представляет собой в основном диоксид урана UO_2 .
3. Определена зависимость, которой описывается процесс окисления ОЯТ, а также получены константы скорости реакции для данного процесса при различных температурах. Константы скорости окисления для ОЯТ оказались ниже, чем для необлученного топлива.
4. Определена энергия активации процесса окисления облученного топлива РБМК, полученный результат находится в согласии с ранее известными данными для других типов ядерного топлива.
5. Полученные в данной работе результаты позволяют говорить о том, что предложенный метод является удобным и надежным способом оценки состояния и прогнозирования поведения облученного и свежего ядерного топлива.

Авторы выражают свою глубокую благодарность к. ф.-м. н. А. В. Жидкову и к. ф.-м. н. В. В. Гончару за важные замечания и продуктивное обсуждение результатов, а также другим сотрудникам отдела материаловедения за всестороннее содействие при проведении этого исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Капитанов А. Н. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. - М.: Атомиздат, 1978.
2. Блинова Н. И., Романов Г. А., Солнцев В. М., Толмачев Ю. М. О магнитных свойствах U_2O_5 // Докл. АН СССР. - 1962. - Т. 147, № 5.
3. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida Ed. 66th 1985 - 1986.
4. Изучение магнитных свойств топливосодержащих и других материалов объекта "Укрытие" с целью создания технологических основ для реализации способов автоматизированного отделения топливосодержащих материалов от других радиоактивных отходов объекта "Укрытие": (Отчет о НИР) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Инв. № 3807. - Чернобыль, 2000.
5. Ковба Л. М. Кислородные соединения урана (окислы, уранаты, двойные окислы): Автореф. дис... д-ра хим. наук. - М., 1970. - С. 4 - 9.
6. Fishchuk I. I., Golinyi I. Yu., Sugakov V. I., Zinets O. S. Simulation of physical properties of fuel containing materials // *Condensed Matter Physics*. - 1997. - No. 12. - P. 27 - 36.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. - М.: Наука, 1982. - С. 67 - 69.
8. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высш. шк., 1978. - 367 с.
9. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. - М.: Наука, 1971. - 712 с.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1987. - 502 с.
11. McEachern R. J., Choi J. W., Kolar M. et al. Determination of the activation energy for the formation of U_3O_8 on UO_2 . // *Journal of Nuclear Materials*. - 1997. - Vol. 249. - P. 58 - 69.
12. Ракитская Е. М., Панов А. С. Поведение диоксида урана в различных газовых средах // *Атомная энергия*. - 2000. - Т. 89, вып. 5. - С. 372 - 376.
13. McEachern R. J., Doern D. C., Wood D. D. The effect of rare-earth fission products on the rate of U_3O_8 formation on UO_2 // *Journal of Nuclear Materials*. - 1998. - Vol. 252. - P. 145 - 149.
14. Jong-Won Choi, Rod J. McEachern, Peter Taylor, Donald D Wood, The effect of fission products on the rate of U_3O_8 formation in SIMFUEL oxidized in air at 250 °C // *Journal of Nuclear Materials*. - 1996. - Vol. 230. - P. 250 - 258.
15. Гончар В. В., Жидков О. В. Про можливій метод реєстрації змін фазового складу опроміненого уранового ядерного палива за його магнітними властивостями // *Проблеми Чорнобиля*. - 2003. - Вип. 13. - С. 88 - 90.

Поступила в редакцию 17.11.04,
после доработки - 01.12.04.

21 23 ОКИСНЕННЯ ОПРОМІНЕНОГО ПАЛИВА РВПК У ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**О. Г. Данилевич, Г. Ф. Чемерський**

Запропоновано метод, що дає змогу за вимірюваннями магнітної сприйнятливості визначати ступінь доокислення опроміненого та неопроміненого ядерного палива. Питома магнітна сприйнятливість вимірювалась радіочастотним методом. Ступінь утворення U_3O_8 на поверхні UO_2 розраховувалась за експериментальними даними. Визначено константи швидкості реакції для температур 573 та 623 К. Експериментальні результати дають енергію активації для процесу утворення U_3O_8 61,9 кДж/моль. За отриманими даними знайдено константу швидкості реакції для кімнатної температури (293 К). Результати роботи показали, що процес окислення для опроміненого палива відбувається більш повільно, ніж для свіжого палива.

21 CHANNEL REACTOR IRRADIATED FUEL OXIDATION IN AIR ATMOSPHERE**A. G. Danilevych, G. F. Chemersky**

A new method for calculation of the rate of irradiated and unirradiated fuel oxidation by measuring the magnetic susceptibility is proposed. The specific magnetic susceptibility was measured by radio-frequency method. The rate of U_3O_8 formation on UO_2 was calculated from experimental data. Rate constants of reaction for temperatures 573 K and 623 K were obtained. The experimental results give an activation energy for U_3O_8 formation $61.9 \frac{kJ}{mol}$. The rate constant of reaction for ordinary temperature (293 K) was found from obtained data. The results of this work indicate that oxidation process flows slower for irradiated fuel than for unirradiated one.

Данилевич Александр Геннадиевич (Данилевич Олександр Геннадійович), мл. научн. сотр.

Чемерский Георгий Федорович (Чемерський Георгій Федорович), инженер 2 кат.

т.5-19-74