УДК 621.039.743

А.А. ДЬЯКОВ

Уральский государственный технический университет – УПИ, г.Екатеринбург

РАЗВИТИЕ РАДИОХИМИЧЕСКИХ И ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА АКТИНОИДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ РАДИАЦИОННОЙ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ СНЯТИИ АЭС С ЭКСПЛУАТАЦИИ

Разработаны методы анализа актиноидов в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) с высоким содержанием солей и органических примесей: радиохимические методики выделения нуклидов U, Pu, Am, Cm и альфа-спектрометрический метод их регистрации. Разработан метод пластиковых трековых детекторов для определения микроконцентраций делящихся материалов (U-235 и Pu-239). Разработанные методы адаптированы применительно к анализу реальных ЖРО.

The radiochemical procedures of the extraction of the nuclides U, Pu, Am and Cm and the alpha – spectrometric method of their registration have been developed to analyze actinides in the liquid radioactive waste with a high content of salts and organic impurities. The plastic track detector method has been developed to determine micro concentrations of the fissile materials U-235 and Pu-239. The above methods have been adapted to be applicable for the liquid radioactive waste analysis.

Проблема останова и вывода энергоблоков АЭС из эксплуатации становится все более актуальной для многих стран. Каждые 5 лет выводится из эксплуатации в среднем семь-восемь энергоблоков. Даже при нормальной эксплуатации на АЭС образуется большое количество ЖРО. Если при эксплуатации ядерного реактора имела место разгерметизация твэлов, то в ЖРО накапливается значительное количество младших актиноидов (изотопы U, Np, Pu, Am, Cm). Все актиноиды α-активны, а нуклиды ^{235}U и ^{239}Pu являются делящимися материалами (ДМ), что усиливает проблему радиационной безопасности и ставит на повестку дня проблему ядерной безопасности ЖРО.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование возможностей радиохимических и ядерно-физических методов анализа для определения нуклидного состава и концентраций актиноидов в ЖРО. На первом этапе работы предполагалась адаптация методик к реальным ЖРО.

Радиохимический метод выделения актиноидов. Нами разработана методика для определения урана и плутония в донных осадках бассейнов выдержки отработавшего ядерного топлива. В основу методики положено выделение плутония на анионите ВП-1АП, урана на сополимере стирола с дивинилбензолом, импрегнированном триоктилфосфиноксидом (ТОФО), отделение мешающих примесей и приготовление α-спектрометрических мишеней.

Существенной особенностью ЖРО в емкостях хранилища жидких отходов АЭС является высокое солесодержание, а также наличие в них значительных количеств органических соединений. Анализ показателей химического состава ЖРО свидетельствует о том, что концентрация органических веществ в них достигает 50 г/л. Наиболее вероятно присутствие в водах таких средств дезактивации, как щавелевая и лимонная кислоты, трилона Б. Указанные комплексообразователи негативно влияют на радиохимическое выделение актиноидов. В этой связи целесообразно удаление органики из анализируемой пробы, как твердой, так и жидкой путем прокаливания при температуре 700-800 °С и вскрытия (растворения) проб. При вскрытии проб донных отложе-

ний следует учитывать высокую вероятность присутствия в этих пробах тонкодисперсных частиц ядерного топлива. Опыт работы с пробами ЖРО Белоярской АЭС показывает, что наиболее эффективным методом вскрытия является растворение в смеси азотной и плавиковой кислот.

Для ЖРО Белоярской АЭС характерно присутствие радионуклидов младших актиноидов (U, Pu, Np, Am, Cm), причем ввиду значительного возраста ЖРО (около 20 лет) преобладающим должен быть ^{241}Am. Методика, упомянутая выше, позволяет определять только U и Pu. Между тем радионуклиды ^{237}Np, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{244}Cm не менее биологически значимы. Выделение Am и Cm является достаточно сложной радиохимической задачей. Они не образуют анионных комплексов в сильнокислых растворах и поэтому не сорбируются анионитами, а также не образуют комплексов с фосфорорганическими экстрагентами типа ТОФО.

За основу была взята схема разделения актиноидов в водно-органических средах на смоле Dowex-1 (российский аналог АВ-17). Были проведены многочисленные эксперименты с целью подбора условий максимального разделения в системе Am(Cm)-U-Pu-Np, а также отделения от железа и других макропримесей. Эксперименты проводились на смеси образцовых растворов ^{241}Am, ^{239}Pu, ^{236}U, ^{237}Np. Результатом проделанной работы стала методика, позволяющая на одной колонке выделять в отдельные фракции U, Pu(Np) и Am(Cm), очищать их от мешающих элементов типа железа и радионуклидов ^{90}Sr, ^{137}Cs.

Альфа-спектрометрический метод анализа актиноидов. Методика радиохимического анализа ориентирована на α-спектрометрическое определение концентрации радионуклидов U, Np, Pu, Am и Cm. Низкофоновый спектрометр α-излучения типа СЭА-1П включает в себя оборудование и программное обеспечение (ПО) компании Canberra, USA: полупроводниковый детектор α-частиц A300-17 AM, управляемую карту многоканального анализатора AccuSpec A и базовое ПО Genie-PC S402C и ПО анализа α-спектров Genie-PC S409 C.

В ЖРО ожидались низкие концентрации и удельные α-активности актиноидов, что повышало требования к α-спектрометру. Нужно было обеспечить низкофоновый высокостабильный режим его работы с предельно высоким энергетическим разрешением при возможно большей эффективности регистрации α-частиц. После оптимизации геометрии измерения, настройки электроники и алгоритмов анализа произведена калибровка α-спектрометра по энергии и эффективности регистрации. Обеспечены энергетическое разрешение 23 ± 2 кэВ при энергии 5148 кэВ и эффективность регистрации 0,233.

Метод пластиковых трековых детекторов для определения суммы делящихся материалов (U-235 и Pu-239). Оценка ядерной безопасности основана на определении концентрации делящихся материалов: ^{235}U и ^{239}Pu. При содержании ^{235}U, равном $1 \cdot 10^{-6}$ г/г осадка, и массе анализируемой пробы 0,1 г можно ожидать α-активности ^{235}U в пробе на уровне 10^{-2} Бк. Еще меньше ожидаемая концентрации ^{235}U в водах хранилища жидких отходов (порядка 10^{-8} г/л), соответствующая удельная α-активность ^{235}U в водах, порядка 10^{-3} Бк/л, что обусловливает невозможность α-спектрометрического определения ^{235}U.

Задача определения ^{235}U была решена с использованием пластиковых трековых детекторов (ПТД), а именно «влажного» варианта метода. Суть его заключается в том, что детектор на время облучения нейтронами помещается непосредственно в исследуемый раствор. Осколки деления оставляют на поверхности детектора следы – треки. Плотность треков линейно связана с концентрацией ДМ в растворе. Для концентрации ^{235}U в растворе $1 \cdot 10^{-9}$ г/см^3 и флюенса тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ ожидаемая плотность треков 1300 см$^{-2}$. После облучения детекторы травят электрохимическим способом. На детекторах наблюдаются контрастные разрядные пятна диаметром 100-150 мкм. Неизвестная концентрация ДМ оценивается путем сравнения плотности разрядных пятен на детекторе в исследуемом растворе и на стандартном детекторе.

Высокое содержание солей и органических веществ в ЖРО негативно влияет на регистрацию осколков деления за счет травления поверхности ПТД при контакте с жидкой пробой: падает эффективность регистрации осколков деления, уменьшаются размеры разрядных пятен. Установлено, что устранить это влияние можно прокаливанием проб при 700 °С перед их вскрытием и ограничением длительности контакта пробы с ПТД.

Предел обнаружения метода ПТД связан, прежде всего, с собственным загрязнением материала ПТД ураном. Для флюенса тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ линейный диапазон зависимости плотности разрядных пятен от концентрации ^{235}U снизу ограничен плотностью 20 см$^{-2}$. Соответствующий предел обнаружения концентрации ^{235}U в растворе не превышает $3 \cdot 10^{-12}$ г/см^3.

ВЫВОДЫ

Разработан метод радиохимического анализа актиноидов с α-спектрометрическим окончанием.

Разработан метод пластиковых трековых детекторов для определения микроконцентраций делящихся материалов.

Разработанные методы адаптированы к реальным ЖРО АЭС.