

УДК 544.58

## Образование и распределение трития в первом контуре ВВЭР: математическое моделирование

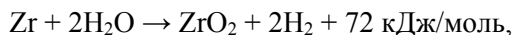
**В. А. Грачев, А. Б. Сазонов, О. С. Быстрова,  
Ю. Н. Задонская, Н. В. Задонский**

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия  
vasya-grachyov@yandex.ru

*Проведено математическое моделирование образования и распределения трития в первом контуре ВВЭР-1000 при использовании топлива с оболочками твэлов, имеющими различную проницаемость по тритию за счет диффузии в металле (циркониевый сплав Э110 и хромоникелевый сплав 42ХНМ). Результаты расчетов показывают, что активность трития, переходящего из топлива в теплоноситель первого контура за цикл работы на мощности, в последнем случае составит не менее 700 ТБк.*

### Введение

В настоящее время на АЭС с ВВЭР в качестве материала топливных оболочек используются сплавы циркония. По отношению к тепловым нейтронам цирконий является ядерно-прозрачным материалом, поэтому основное преимущество циркониевых сплавов – малая величина потерь нейтронов вследствие захвата их топливными оболочками. Однако цирконий как конструкционный материал ядерного реактора имеет и существенный недостаток: при повышении температуры оболочек твэлов вследствие потери теплоносителя становится возможной экзотермическая пароциркониевая реакция



способная привести к образованию взрывоопасной газовой смеси водорода с воздухом. Опыт нештатных ситуаций на АЭС уже показал всю опасность пароциркониевой реакции и ее последствий.

Для решения проблемы предлагается использовать для изготовления оболочек твэлов хромоникелевый сплав 42ХНМ. Считается, что этот устойчи-

вый к действию водяного пара материал обеспечит взрывобезопасность реактора и, таким образом, позволит повысить безопасность АЭС с ВВЭР при за-проектных авариях с потерей теплоносителя. Однако проблемы, связанные с проницаемостью оболочек топлива, выполненных из сплава 42ХНМ, для радионуклидов и, в частности, для трития до настоящего времени не анализи-ровались.

В настоящей работе представлена модель для расчета накопления трития в первом контуре ВВЭР, его распределения по связанным системам, жидких сбросов и газовых выбросов. Результаты расчета по данной модели представ-лены для случаев топливных оболочек, выполненных из циркониевого сплава и сплава 42ХНМ.

## Методика расчета

При работе реакторной установки (РУ) с ВВЭР тритий накапливается в технологических средах систем поддержания водно-химического режима (ВХР) первого контура, формируя тритийсодержащий контур (рис. 1). Разра-ботанная модель позволяет проводить расчеты удельной активности трития в следующих элементах тритиевого контура: в теплоносителе первого конту-ра, в бассейнах выдержки (БВ) и перегрузки (БП) ядерного топлива реактора, в баках системы хранения теплоносителя эксплуатационного качества (КВВ), системы хранения дистиллята и борного концентрата (КВС), а также в системе переработки трапных вод (КРФ).

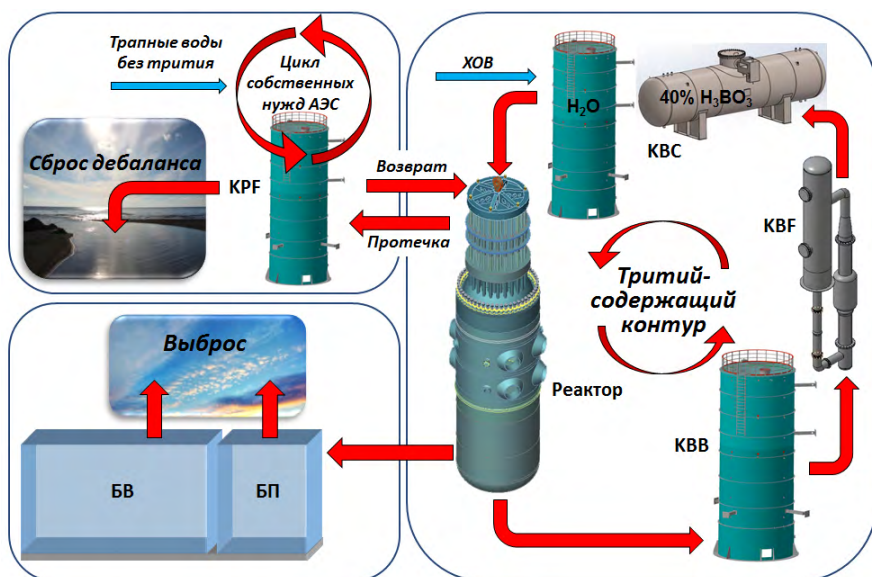


Рис. 1. Тритийсодержащий контур ВВЭР: БВ – бассейн выдержки топлива, БП – бассейн перегрузки топлива, КВВ – система хранения теплоносителя, КВФ – система обработки теплоносителя, КВС – система хранения дистиллята и борного концентрата, КРФ – система переработки трапных вод, ХОВ – химически обессоленная вода

Основными источниками накопления трития в теплоносителе первого контура ВВЭР являются:

- 1) тройное деление и выход трития из топлива за счет диффузии через оболочки твэлов, а также в результате негерметичности твэлов;
- 2) активация изотопа  $^{10}\text{B}$  по реакции  $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$ ;
- 3) активация дейтерия по реакции  $^2\text{H}(n, \gamma)^3\text{H}$ .

В табл. 1 и 2 приведены параметры, характеризующие скорости образования трития за счет вышеперечисленных процессов [1, 2]. Расчет выхода трития в теплоноситель за счет диффузии из топлива с оболочкой из сплава циркония оценивался в соответствии с рекомендациями [1]. Вклад в образование трития других источников (реакции нейтронов с  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^3\text{He}$  и другими нуклидами) был оценен как несоизмеримо малый. Как следует из приведенных результатов, основным источником образования трития является активация изотопа  $^{10}\text{B}$ , используемого для мягкого регулирования реактивности ВВЭР.

Таблица 1

Скорость образования и выхода трития из топлива ВВЭР-1000

Изотоп	Выход трития на одно деление, отн. ед.	Скорость тройного деления, $\text{с}^{-1}$ (среднее за топливный цикл)	Число ядер трития, образующихся за 1 с
$^{235}\text{U}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{19}$	$6,45 \cdot 10^{15}$
$^{238}\text{U}$	$9,29 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{18}$	$6,07 \cdot 10^{14}$
$^{239}\text{Pu}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{19}$	$5,70 \cdot 10^{15}$
$^{241}\text{Pu}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{18}$	$1,16 \cdot 10^{15}$
Сумма:			$1,39 \cdot 10^{16}$
Выход в теплоноситель (0,32 % от суммы)			$4,44 \cdot 10^{13}$

Таблица 2

Скорость образования трития из бора и дейтерия

Изотоп	Число ядер изотопа (среднее за топливный цикл)	Реакция активации	Скорость реакции активации, $\text{с}^{-1}$	Число ядер трития, образующихся в теплоносителе за 1 с
$^{10}\text{B}$	$9,09 \cdot 10^{25}$	$^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$4,28 \cdot 10^{14}$
$^2\text{H}$	$1,19 \cdot 10^{26}$	$^2\text{H}(n, \gamma)^3\text{H}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{12}$

Содержание борной кислоты в теплоносителе первого контура  $C_B$  (г/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) как функция времени  $t$  может быть представлено соотношением

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{C_{\max}}{T_{\text{ц}}}, \quad (1)$$

где  $C_{\max}$  – концентрация борной кислоты в начале топливного цикла,  $T_{\text{ц}}$  – длительность последнего. Уравнением (1) задается скорость водообмена в любой момент топливного цикла. В соответствии с этим концентрация трития в теплоносителе  $C_0$  (ядер/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{1}{M} \left( R_f + R_D + R_B \frac{2C_B}{C_{\max}} \right) - \lambda C_0 + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^2 Q_{i0} (C_i - C_0), \quad (2)$$

где  $M$  – масса воды в теплоносителе первого контура,  $R_f$ ,  $R_D$ ,  $R_B$  – скорости появления трития в теплоносителе на участке активной зоны (АЗ) за счет выхода из топлива, активации ядер дейтерия и  $^{10}\text{B}$  соответственно,  $\lambda$  – постоянная распада трития,  $Q_{i0}$  – потоки, поступающие в контур из баков дистиллята ( $i = 1$ ) и борного концентрата ( $i = 2$ ) системы КВС,  $C_i$  – концентрации трития в этих баках. В указанных емкостях, а также в баках систем КВВ ( $i = 3$ ) и КРФ ( $i = 4$ ) концентрации трития представляются следующими уравнениями:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\lambda C_i + \frac{1}{m_i} \sum_j Q_{ji} (C_j - C_i), \quad (3)$$

где индекс  $j$  нумерует все емкости (включая контур теплоносителя, когда  $j = 0$ ), потоки из которых приходят в емкость с индексом  $i$ ,  $m_i$  – масса воды в емкости.

Текущая концентрация борной кислоты в системе КВВ ( $C_K$ ) описывается дифференциальным уравнением, аналогичным (3):

$$\frac{dC_K}{dt} = \frac{1}{m_3} Q_{03} (C_B - C_K), \quad (4)$$

Массы воды в баках дистиллята ( $m_1$ ) и борного концентрата ( $m_2$ ) системы КВС, а также масса воды в баке КВВ ( $m_3$ ) рассматриваются как функции времени и описываются разностью сумм входящих и выходящих потоков:

$$\frac{dm_1}{dt} = \sum_j (Q_{j1} - Q_{1j}). \quad (5)$$

Входящие в емкости потоки включают в общем случае потоки извне: это химически обессоленная вода (ХОВ), поступающая в баки дистиллята КВС, и трапные воды без трития, направляющиеся в систему КРФ, где производится их упаривание. Дистиллят, полученный после переработки, поступает в баки собственных нужд КРФ для повторного использования в технологическом цикле АЭС. Выходящие потоки из системы КРФ включают поток дебаланса вонне, формирующий жидкий сброс. Последняя величина не входит в приведенные уравнения в явном виде, так как рассчитывается из материального баланса. Ненулевые потоки из КВВ в КВС соответствуют работе выпарной установки системы КВФ.

В модели также принято, что безвозвратные потери теплоносителя первого контура отсутствуют; протечки во второй контур через неплотности парогенератора не учитываются. Неорганизованные протечки теплоносителя, а также воды от пробоотбора из контура поступают на переработку в систему КРФ.

Работа РУ с ВВЭР в течение одного топливного цикла, включая период планово-предупредительного ремонта (ППР), представлена в модели следующим образом. При пуске реактора происходит разогрев теплоносителя первого контура до 280 °С со сбросом избытка его объема в бак хранения теплоносителя системы FAL. Выход на номинальную мощность сопровождается снижением концентрации борной кислоты в теплоносителе от стояночной  $C_{ст}$  до стартовой  $C_{max}$  за счет водообмена из бака дистиллята КВС со сбросом теплоносителя в бак КВВ. Работа на мощности подразумевает дальнейший плановый водообмен для снижения концентрации борной кислоты от стартовой концентрации до минимальной  $C_{min}$ . Далее, к концу топливного цикла снижение концентрации борной кислоты в теплоносителе осуществляется за счет работы фильтров байпасной очистки, и поток водообмена  $Q_{03}$  становится равным нулю. В остальное время

$$Q_{03} = \frac{M}{T_{ц}} \frac{C_{max}}{C_0}. \quad (6)$$

В период работы на мощности имеет место подпитка БВ и БП ХОВ для компенсации потерь за счет испарения.

Останов реактора осуществляется путем ввода в контур борного концентрата из системы КВС для достижения стояночной концентрации борной кислоты со сбросом теплоносителя в баки системы КВВ. Во время расхолаживания контура осуществляется его подпитка из бака системы FAL для компенсации термической усадки теплоносителя.

В период ППР при перегрузке топлива производится объединение реакторной воды и воды БП и БВ, а также подпитка ХОВ БП и БВ для компенсации потерь за счет испарения в этот период. В этот же период происходит полная переработка теплоносителя из баков КВВ и заполнение баков КВС дистиллятом и борным концентратом до начальных уровней. Сценарий работы всех систем от цикла к циклу не изменяется.

Удельная активность трития  $A_C$  (Бк/м<sup>3</sup>) в воздухе контайнмента на момент начала и окончания ППР определяется из уравнения

$$A_C = A_0 \exp(-\beta t) + \frac{\alpha A_B}{\beta} [1 - \exp(-\beta t)], \quad (7)$$

в котором величины  $A_0$  и  $A_B$  имеют смысл удельной активности в воздухе и в воде БВ и БП на начальный момент времени,  $\alpha$  – параметр, характеризующий скорость поступления трития в воздух контайнмента,

$$\alpha = \frac{Q_{исп}}{V_C S}, \quad (8)$$

а  $\beta$  – скорость вывода трития из воздуха контейнента (включая естественный распад),

$$\beta = \frac{Q_{\text{вент}}}{V_C} + \lambda. \quad (9)$$

Здесь  $V_C$  – воздушный объем контейнента,  $Q_{\text{исп}}$  – скорость испарения воды с зеркала БВ и БП,  $S$  – коэффициент изотопного разделения Н/Т в системе «жидкая вода – водяной пар»,  $Q_{\text{вент}}$  – расход вентиляции. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  принимают, таким образом, различные значения в период работы на мощности и в период ППР благодаря изменениям температуры воды бассейнов и кратности вентиляции.

Использованные при тестовом моделировании значения величин, представляющих характеристики РУ с ВВЭР-1000 и условия работы ее систем, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры РУ с ВВЭР-1000, использованные при тестовом моделировании

Параметр, размерность	Значение
Геометрический объем первого контура, м <sup>3</sup>	310
Масса теплоносителя, сливаемого в баки FAL, кг	$1,25 \cdot 10^5$
Масса теплоносителя в активной зоне реактора, кг	$1,15 \cdot 10^4$
Масса воды бассейнов выдержки и перегрузки, кг	$1,48 \cdot 10^6$
Суммарный объем баков системы КВВ, м <sup>3</sup>	1260
Суммарный объем баков дистиллята системы КВС, м <sup>3</sup>	800
Суммарный объем баков борного концентрата системы КВС, м <sup>3</sup>	314
Суммарный объем баков собственных нужд КРФ, м <sup>3</sup>	80
Объем дистиллята в КВС на момент включения выпарной установки КВФ, м <sup>3</sup>	100
Поток неорганизованной протечки и пробоотбора из контура, кг/ч	107
Поток воды без трития в трап, кг/ч	70
Воздушный объем контейнента, дм <sup>3</sup>	$6,6 \cdot 10^7$
Скорость испарения воды БВ и БП при работе на мощности, кг/ч	100
Скорость испарения воды БВ и БП в период ППР, кг/ч	200
Расход вентиляции при работе на мощности, дм <sup>3</sup> /ч	$3 \cdot 10^6$
Расход вентиляции в период ППР, дм <sup>3</sup> /ч	$4,2 \cdot 10^7$
Температура воды БВ и БП при работе на мощности, °С	25
Температура воды БВ и БП в период ППР, °С	50
Температура теплоносителя при работе на мощности, °С	305
Стояночная концентрация борной кислоты, г/дм <sup>3</sup>	16
Концентрация борной кислоты в баках борного концентрата системы КВС, г/дм <sup>3</sup>	40
Стартовая концентрация борной кислоты, г/дм <sup>3</sup>	8,2
Концентрация борной кислоты в момент подключения фильтра КВЕ, г/дм <sup>3</sup>	0,3
Продолжительность работы на мощности, сутки	340
Продолжительность ППР, сутки	30

При моделировании были использованы следующие сценарии компенсации потерь теплоносителя первого контура:

- потери теплоносителя за счет неорганизованной протечки и отбора проб полностью компенсируются ХОВ, не содержащей тритий (сценарий 1);
- потери теплоносителя компенсируются дистиллятом собственных нужд из системы КРФ, содержащим тритий (сценарий 2);
- вся тритийсодержащая протечка собирается отдельно и возвращается в первый контур; сброс дебалансной воды с тритием отсутствует (сценарий 3).

## Результаты расчетов и сравнение с данными АЭС

На рис. 2–9 представлены результаты моделирования, проведенные для 50-и циклов работы РУ с ВВЭР-1000. На рис. 2 для сравнения приведены данные по содержанию трития в теплоносителе первого контура реактора PWR. Можно видеть, что и диапазон значений, и характер изменения удельной активности трития в теплоносителе реактора сравнимой мощности с борным регулированием довольно хорошо согласуются с результатами расчета. В то же время следует отметить, что в момент пуска PWR теплоноситель первого контура не содержит тритий, хотя приведенные данные АЭС с PWR соответствуют далеко не первому топливному циклу. Следовательно, непосредственно перед очередным пуском РУ с PWR осуществляли замену воды теплоносителя свежей водой, не содержащей тритий.

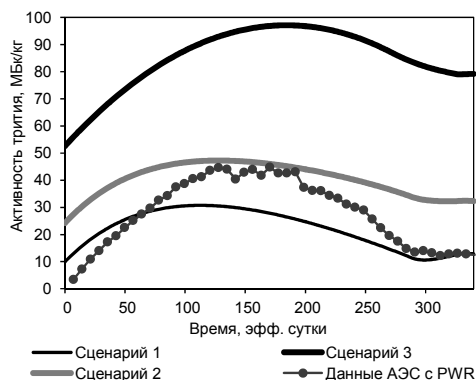


Рис. 2. Активность трития в теплоносителе после 50-го цикла работы на мощности

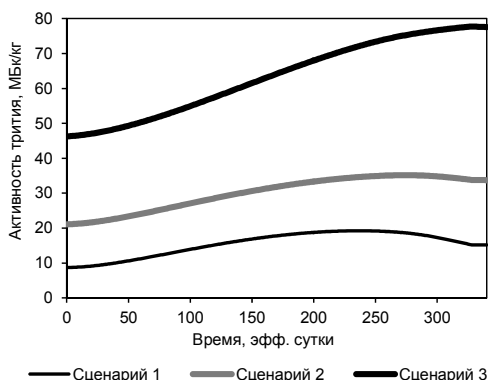


Рис. 3. Активность трития в баках системы КВВ после 50-го цикла работы на мощности

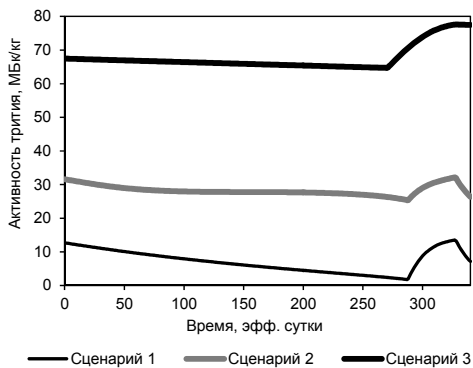


Рис. 4. Активность трития в баках дистиллята системы КВС после 50-го цикла работы на мощности

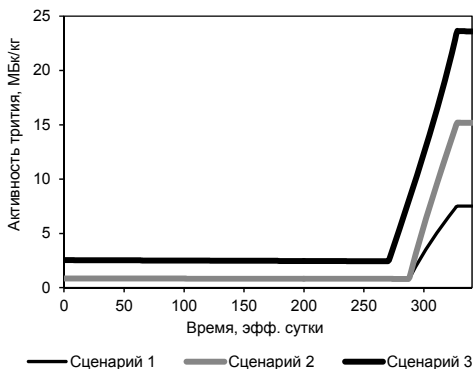


Рис. 5. Активность трития в баках борного концентрата системы КВС после 50-го цикла работы на мощности

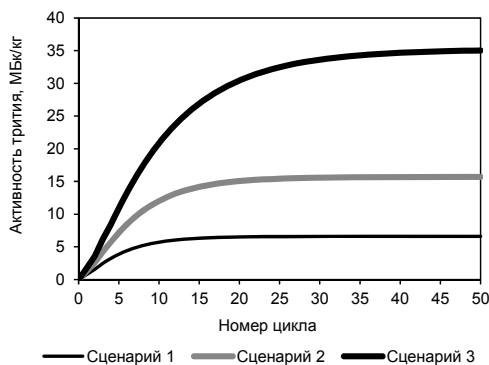


Рис. 6. Активность трития в воде БВ и БП к концу ППР

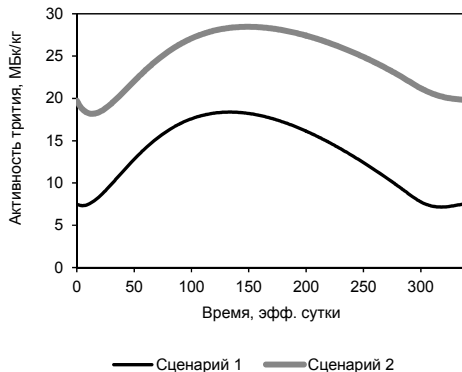


Рис. 7. Активность трития в баках системы КРФ после 50-го цикла работы на мощности

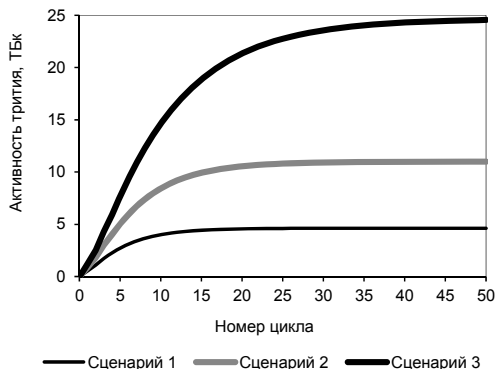


Рис. 8. Газовый выброс трития

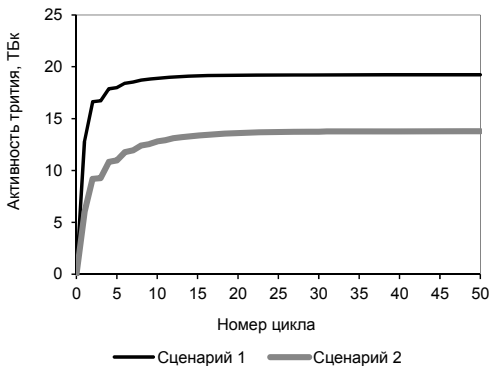


Рис. 9. Жидкий сброс трития



В целом, для реакторов PWR с электрической мощностью  $\sim 1000$  МВт ежегодные газовые выбросы трития варьируются от 1 до 30 ТБк, а жидкие сбросы от 10 до 70 ТБк [3]. Для ВВЭР в пересчете на единицу мощности результаты в целом аналогичны [4]. Таким образом, можно считать, что результаты моделирования с рекомендованными значениями выхода трития из топлива в теплоноситель первого контура (0,1 % за счет диффузии и 0,22 % за счет проектной негерметичности твэлов) адекватно описывают ситуацию с тритием на РУ с ВВЭР, где используется топливо с оболочками из циркониевого сплава Э110.

## Моделирование проницаемости топливных оболочек для трития

Перейдем теперь к оценке последствий перехода от Э110 к хромоникелевому сплаву 42ХНМ. Оставляя в стороне вероятность появления дефектного твэла, будем решать задачу проницаемости этих материалов для изотопов водорода за счет диффузии в кристаллической решетке металла или сплава.

Для оценки проницаемости используем представления о хемосорбции водорода и его растворении в металлах, подробно изложенные в [5]. В рамках этих представлений на поверхности любого металла в общем случае имеют место все элементарные процессы, перечисленные в табл. 4, с участием молекул  $H_2$ , свободных атомов  $H$  газовой фазы, химически адсорбированных атомов ( $H_C$ ) и атомов, растворенных в объеме металла ( $H_S$ ).

Значения коэффициентов диффузии изотопов водорода в металлах, включая тритий, при положительных температурах характерны, скорее, для жидкости, чем для твердой фазы. Поэтому диффузионная составляющая не лимитирует переход трития из внутреннего объема твэла в теплоноситель. Тогда изменение концентрации трития в объеме металла оболочки в любой точке и в любой момент времени равно

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{V} \sum_{i=1,2} S_i (J_{3i} - J_{4i} + J_{5i} - J_{6i} + 2J_{7i} - 2J_{8i} - J_{10i}) - \nu u \lambda, \quad (10)$$

где  $S_i$  – площадь поверхности оболочки твэла ( $i = 1$  и  $2$  соответствует внутренней и наружной поверхностям),  $V$  – объем металла оболочки. Коэффициент 2 перед значениями потоков учитывает приход или уход сразу двух атомов трития. Аналогично, изменение концентрации трития на поверхностях твэла

Таблица 4

Скорости элементарных процессов с участием изотопов водорода на поверхности металла

№ п/п	Процесс	Поток частиц через поверхность раздела	Константа скорости	Энергия активации
1	$H_2 \rightarrow 2H_C$	$J_1 = k_1 I_0 \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right)^2$	$k_1 = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$	$E_1 = 2E_C$
2	$2H_C \rightarrow H_2$	$J_2 = k_2 n^2$	$k_2 = \nu L^2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$	$E_2 = 2(E_C - Q_C)$
3	$H_C \rightarrow H_S$	$J_3 = k_3 n \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)$	$k_3 = \nu \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)$	$E_3 = E_S - Q_C$
4	$H_S \rightarrow H_C$	$J_4 = k_4 u \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right)$	$k_4 = \nu L \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right)$	$E_4 = E_S - Q_C$
5	$H_2 \rightarrow H_C + H_S$	$J_5 = k_5 I_0 \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right) \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)$	$k_5 = \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)$	$E_5 = E_C + E'$
6	$H_C + H_S \rightarrow H_2$	$J_6 = k_6 n u$	$k_6 = \nu L^3 \exp\left(-\frac{E_6}{kT}\right)$	$E_6 = E_C - Q_C + E''$
7	$H_2 \rightarrow 2H_S$	$J_7 = k_7 I_0 \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)^2$	$k_7 = \exp\left(-\frac{E_7}{kT}\right)$	$E_7 = 2E'$
8	$2H_S \rightarrow H_2$	$J_8 = k_8 u^2$	$k_8 = \nu L^4 \exp\left(-\frac{E_8}{kT}\right)$	$E_8 = 2E''$
9	$H_C \rightarrow H$	$J_9 = k_9 n$	$k_9 = \nu \exp\left(-\frac{E_9}{kT}\right)$	$E_9 = E_D - Q_C$
10	$H_S \rightarrow H$	$J_{10} = k_{10} u$	$k_{10} = \nu L \exp\left(-\frac{E_{10}}{kT}\right)$	$E_{10} = E_D - Q_S$

В табл. 4  $I_0$  – число соударений молекул с поверхностью в единицу времени;  $n$  – концентрация химически адсорбированного водорода, ат./м<sup>2</sup>;  $u$  – концентрация растворенного водорода, ат./м<sup>3</sup>;  $n_{\max}$  – максимально возможное значение;  $\nu$  – частота колебаний атома водорода, принимаемая одинаковой на поверхности и в объеме;  $L^2$  – площадь, занимаемая одним атомом водорода на поверхности;  $E_C$  и  $Q_C$  – потенциальный барьер и энергия хемосорбции,  $E_S$  и  $Q_S$  – потенциальный барьер и энергия растворения соответственно (рис. 10);  $E' = \max(E_C, E_S)$ ,  $E'' = E' - Q_S$ ;  $E_D$  – энергия диссоциации молекулы водорода в газовой фазе (4,275 эВ).

$$\frac{dn_i}{dt} = 2J_{1i} - 2J_{2i} - J_{3i} + J_{4i} + J_{5i} - J_{6i} - J_{9i} - S_i n_i \lambda, \quad (11)$$

а изменение числа атомов трития внутри твэла и снаружи равны соответственно

$$\frac{dN_1}{dt} = S_1 (-2J_{11} + 2J_{21} - 2J_{51} + 2J_{61} - 2J_{71} + 2J_{81} + J_{91} + J_{101}) + R - N_1\lambda, \quad (12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = S_2 (2J_{22} + 2J_{62} + 2J_{82} + J_{92} + J_{102}) - N_2\lambda. \quad (13)$$

Последнее выражение определяет скорость выхода трития в теплоноситель первого контура. При выводе (10–13) предполагалось, что поток трития на наружную поверхность твэла отсутствует. При этом как в оксидной пленке на поверхности, так и в топливных таблетках внутри твэла имеет место быстрая диффузия трития по системе микропор.

Выразим далее число соударений  $I_0$ , стоящее в формулах для потоков  $J_{11}$ ,  $J_{51}$  и  $J_{71}$  (табл. 4), через число молекул  $N_1$ , свободный объем  $V_G$ , занимаемый газом внутри твэла, и локальную температуру, принимаемую равной температуре внутренней стенки  $T_1$ :

$$I_0 = \frac{N_1}{V_G} \sqrt{\frac{kT_1}{2\pi m}}, \quad (14)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса молекулы.

Система дифференциальных уравнений (10–13) с заданными начальными условиями ( $u_0, n_{i0}, N_{i0}$ ) решается численно. Параметрами модели являются величины  $E_C, Q_C, E_S, Q_S, v, L, u_{\max}, n_{\max}, S_i, T_i, V$  и  $V_G$ . Все они, за исключением четырех последних, определяемых геометрией задачи и температурой внутри и на поверхности твэла, характеризуют взаимодействие трития с материалом топливной оболочки. При этом, поскольку химическая адсорбция изотопов водорода на поверхности металлов носит неактивированный характер (исключение – Cu, Ag, Au) [6],  $E_C = 0$  для всех рассматриваемых далее материалов.

Величина кванта колебательной энергии  $h\nu$  для атома водорода на поверхности разных металлов (и на разных гранях) составляет в среднем 120 мэВ [6]. То же самое справедливо и для атомов в объеме (исключение – Pd с аномально низкой  $h\nu \approx 60–70$  мэВ) [7]. Учитывая, что для трития частота колебаний будет ниже примерно в  $\sqrt{3}$  раз, найдем частоту колебаний атома трития в металле  $\nu$ , которая составит  $1,7 \cdot 10^{13}$  Гц.

Параметры  $L$  и  $n_{\max}$  в рамках модели хемосорбции Лэнгмюра являются зависимыми, характеризую одно и то же свойство поверхности металла: адсорбционную емкость

$$n_{\max} = 1/L^2. \quad (15)$$

Как известно, атомы изотопов водорода способны связываться с поверхностными атомами металла в максимальном соотношении 1:1. Поэтому мерой адсорбционной емкости служит атомный радиус металла или параметр кристаллической решетки. Принимая во внимание то, что поверхность металла представлена в общем случае гранями с различными индексами, будем да-

лее использовать эмпирическое соотношение между атомным (металлическим) радиусом  $R_a$  и величиной «посадочной площадки» для атома Н на Ni [8]:

$$L^2 = 1,27\pi R_a^2. \quad (16)$$

Величина максимальной растворимости водорода в металле  $u_{\max}$  в общем случае не имеет четкого определения. Структуры твердых растворов водорода могут различаться при его низкой и высокой концентрации: с повышением давления заселяются междоузлия других типов, имеют место фазовые переходы и т. п. [9]. Тем не менее, в случае разбавленного твердого раствора можно определить  $u_{\max}$  как концентрацию водорода, соответствующую предельному заполнению междоузлий того типа, которые заселяются в первую очередь. При этом, так как в разбавленном растворе  $u/u_{\max} \ll 1$ , изменением объема, которым сопровождается растворение водорода, можно пренебречь и считать  $u_{\max}$  величиной, зависящей только от параметра решетки металла. В этом случае

$$u_{\max} = \frac{za^3}{64R_a^3}, \quad (17)$$

где  $z$  – число занимаемых атомом Н междоузлий, приходящееся на одну элементарную ячейку,  $a = \sqrt{2}$  и  $\sqrt{3}$  для плотноупакованных и ОЦК решеток соответственно.

Параметры  $Q_C$  и  $Q_S$ , характеризующие энергию связи водорода с металлом на поверхности и в объеме, для большинства металлов известны из эксперимента. Что касается величин  $E_S$ , характеризующих высоту потенциального барьера между позициями на поверхности и в объеме, то никакой надежной информации по ним нет. Если предположить, что профиль потенциальной энергии для атома водорода меняется с глубиной так же, как это показано на рис. 10, и высота потенциального барьера для атома в подповерхностном слое одинакова «справа» и «слева», то

$$E_S = Q_S + U, \quad (18)$$

где  $U$  – энергия активации диффузии; последнее справедливо и при экзотермическом растворении, когда  $Q_S < 0$ .

В табл. 5 приведены значения структурных и энергетических параметров для основных металлов, входящих в состав топливных оболочек. Влиянием ниобия и других металлов в сплаве Э110 на свойства циркония по отношению к водороду пренебрегали. Сплав 42ХНМ по своей структуре представляет собой частично упорядоченный твердый раствор никеля в хrome; при этом упорядоченная фаза соответствует соединению  $Ni_2Cr$  с ОЦК упаковкой [10]. В связи с этим структурные параметры 42ХНМ были приняты равными таковым для чистого хрома, а энергетические – усреднены в соответствии с атомным соотношением (влиянием молибдена и других металлов также пренебрегали).

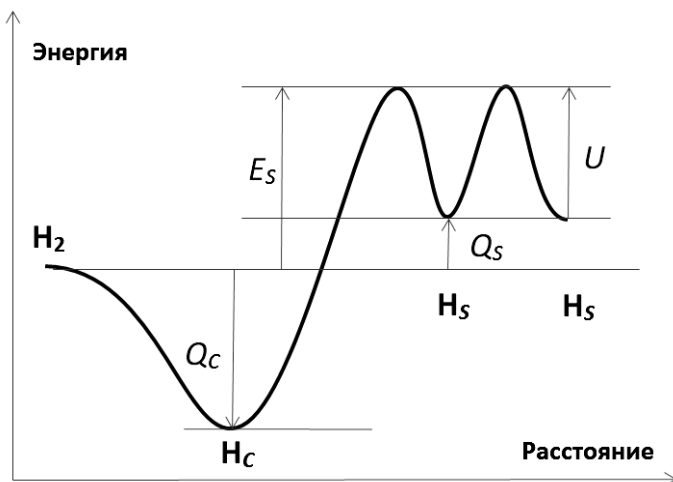


Рис. 10. Профиль потенциальной энергии для атома Н по глубине металла

Таблица 5

Структурные и энергетические параметры материалов

Металл (решетка)	$R_a$ , Å	Тип позиций – z	$Q_C$ , эВ	$Q_S$ , эВ	$U$ , эВ
Cr (ОЦК)	1,249	О-6	-1* [6]	0,16 [11]	0,8 [12]
Ni (ГЦК)	1,246	О-4	-0,95 [6]	0,15 [6]	0,408 [13]
Zr (ГПУ)	1,615	Т-4	-1,42 [14]	-0,732 [14]	0,475 [14]

\*Ориентировочно.

Расчеты проводились для общего случая, когда оболочка твэла представляет собой полый цилиндр с внешним диаметром 9,1 мм, внутренним диаметром 7,73 мм и высотой 3,75 м (истинную площадь поверхности считали равной геометрической). Долю свободного объема под оболочкой твэла принимали равной 30 %, температуры на внутренней и внешней поверхности 375 и 355 °С соответственно. Скорость образования трития в топливе, приведенную в табл. 1, делили на число твэлов в активной зоне ВВЭР-1000. В результате в уравнении (12)  $R = 2,733 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ .

На рис. 11–12 показаны результаты расчетов по распределению трития между объемом металла оболочки твэла, его поверхностями, пространством внутри твэла и пространством теплоносителя в зависимости от времени работы реактора. Нетрудно заметить, что большая часть трития при использовании сплава Э110 остается растворенной в объеме оболочки, тогда как в случае 42ХНМ уходит в теплоноситель первого контура. Причина этого – экзотермическое растворение водорода в цирконии (см. табл. 5).

Как показывает расчет, выход трития в теплоноситель из-под оболочек из сплава Э110 за счет диффузии к моменту окончания топливного цикла составляет 0,17 %, что вполне разумно согласуется с рекомендованной в [1] величиной 0,1 %. Для 42ХНМ эта величина составляет 99,91 %. Таким образом,

хромоникелевые сплавы сами по себе оказываются прозрачными для трития, и вклад негерметичных твэлов в процесс перехода его в теплоноситель сводится к нулю. На рис. 13 представлены расчетные данные по количеству трития, образовавшегося в теплоносителе и поступившего в него из ядерного топлива в ВВЭР-1000 для разных материалов оболочек твэлов. Можно видеть, что при использовании хромоникелевого сплава это значение как минимум на порядок больше. В связи с этим ожидается, что величина сброса и выброса трития в окружающую среду также будет в несколько раз выше.

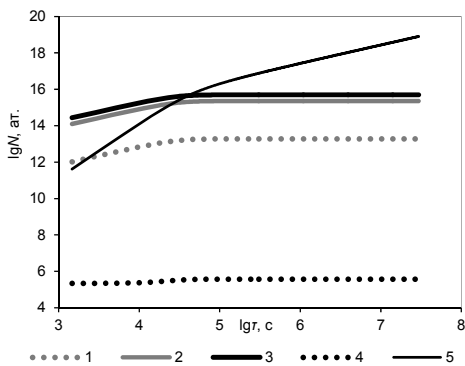
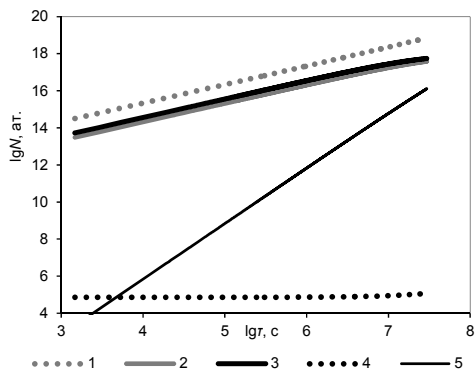


Рис. 11. Распределение трития, образующегося в твэле с оболочкой из циркониевого сплава Э110: 1 – в объеме оболочки; 2 – на внутренней поверхности оболочки; 3 – на внешней поверхности оболочки; 4 – в твэле; 5 – выход трития в теплоноситель

Рис. 12. Распределение трития, образующегося в твэле с оболочкой из хромоникелевого сплава 42ХНМ: 1 – в объеме оболочки; 2 – на внутренней поверхности оболочки; 3 – на внешней поверхности оболочки; 4 – в твэле; 5 – выход трития в теплоноситель

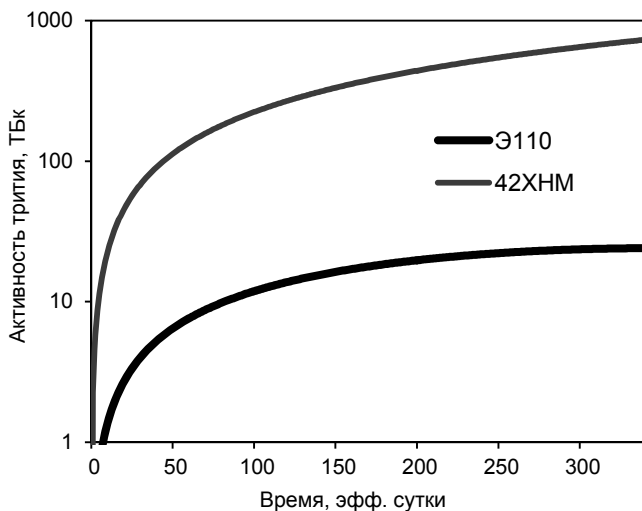


Рис. 13. Образование трития в первом контуре ВВЭР-1000 в течение цикла работы

## Выводы

Результаты моделирования накопления и распределения трития в технологических средах РУ с ВВЭР хорошо согласуются с данными АЭС, использующих топливо с оболочками из циркониевых сплавов. Дополнительные расчеты показывают, что высокая растворимость изотопов водорода в цирконии создает емкостный барьер на пути проникновения трития из топлива в теплоноситель первого контура. Сплавы, в которых такой барьер отсутствует, прозрачны для трития. Поэтому использование прозрачных для трития топливных оболочек дополнительно потребует разработки в составе РУ узла извлечения трития.

## Список литературы

1. Егоров Ю. А. Основы радиационной безопасности атомных электростанций. – Энергоатомиздат, 1982.
2. Голубев Л. И., Илясов В. М., Лурье А. И. и др. // Атомная энергия 1979, 46 (2), 79–92.
3. Daugherty N., Conatser R. Radioactive Effluents from Nuclear Power Plants. Annual Report 2008. Office of Nuclear Reactor Regulation U.S. Nuclear Regulatory Commission.
4. Наумов В. А., Климин С. Г. // Вестник МГТУ 1998, т. 1, № 3, 145–150.
5. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. // Journal of Nuclear Materials 248 (1997), 52–59.
6. Взаимодействие водорода с металлами / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова и др. – М., Наука, 1987.
7. Изюмов Ю. А., Черноплеков Н. А. Нейтронная спектроскопия. – М., Энергоатомиздат, 1983.
8. Трепнел Б. Хемосорбция. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1958.
9. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. – М.: Атомиздат, 1979.
10. Barnard L., Young G. A., Swoboda B. et al. // Acta Materialia 81 (2014), 258–271.
11. Колачев Б. А. Водородная хрупкость цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1966.
12. Гранкин Э. А., Шалимов Ю. Н., Островская Е. Н. // Альтернативная энергетика и экология, 2004, № 7.
13. Водород в металлах. 1. Основные свойства. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981.
14. Черняева Т. П., Остапов А. В. // ВАНТ 2013, № 5 (87), 16–32.

## **Formation and distribution of tritium in the primary circuit of VVER: numerical simulation**

V. A. Grachev, A. B. Sazonov, O. S. Bystrova, Y. N. Zadonskaya,  
N. V. Zadonsky

NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia  
vasya-grachyov@yandex.ru

*Formation and distribution of tritium in VVER-1000 primary circuit has been simulated for the cases when fuel rod cladding was made of structured materials with different tritium permeability due to its diffusion in metal, namely zirconium alloy E110 and chromium-nickel alloy containing 42% of Cr. The simulation results show that in the last case activity of tritium transferred from nuclear fuel into primary circuit coolant during one cycle of the reactor power operating exceeds 700 TBq. Thus, one can expect that the use of chromium-nickel alloys for fabrication of fuel cladding will increase both gas exhaust and liquid discharge of tritium from the VVER nuclear power plants in a few times.*