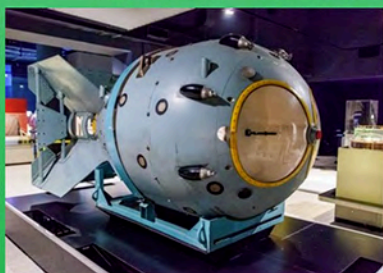
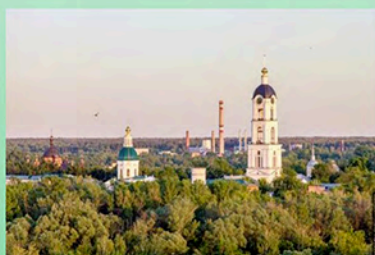
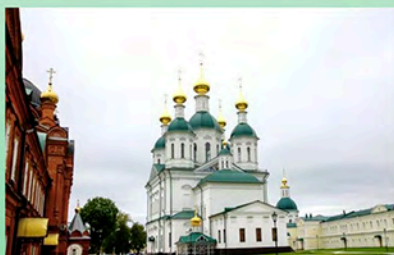




Сборник докладов
Тринадцатой Международной школы
молодых ученых и специалистов
имени А.А. Курдюмова
IHISM 19 Junior
Саров, 1–5 июля 2019 г.

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами



ФГУП «РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР –
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ»

**Сборник докладов Тринадцатой Международной школы
молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова**

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'19 JUNIOR



Саров, 01–05 июля 2019 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров
2020

УДК 564.11
ББК 24.121
В-40

Составители:

А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин, Н. Ю. Туманова

В-40 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19 JUNIOR. Сборник докладов Тринадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2020. – 404 с., ил.

ISBN 978-5-9515-0465-4

Сборник содержит лекции и доклады, представленные на Тринадцатую Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19 Junior».

Материалы представлены по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия; влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования; распространение трения в окружающей среде, биологические эффекты, безопасность.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов технических вузов и техникумов, изучающих влияние водорода и его изотопов на свойства конструкционных материалов.

Редколлегия с большой благодарностью отмечает к.ф.-м.н. С. С. Ананьева, к.ф.-м.н. А. В. Голубева, к.т.н. В. Н. Голубеву, к.ф.-м.н. А. Н. Голубкова, к.ф.-м.н. Е. А. Денисова, профессора, д.ф.-м.н. Ю. В. Заику, В. Г. Киселева, к.ф.-м.н. С. В. Маврина, И. Л. Малкова, к.ф.-м.н. В. В. Мокрушина, к.ф.-м.н. Р. К. Мусяева, к.х.н. О. В. Нецкину, профессора, д.х.н. М. Б. Розенкевича, д.т.н. И. Л. Растунову, к.ф.-м.н. А. Б. Сивака, к.ф.-м.н. А. В. Спицына, А. В. Стеньгача, к.т.н. Е. Ю. Тарасову, к.т.н. В. В. Тихонова, Д. В. Чулкова, С. В. Фильчагина, д.т.н. А. А. Юхимчука, взявших на себя не легкий труд рецензирования представленных материалов.

УДК 564.11
ББК 24.121

ISBN 978-5-9515-0465-4

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2020

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'19 JUNIOR

Саров, 01–05 июля 2019 г.

Организаторы

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

ФГУП «РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР –
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ»

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

СарФТИ НИЯУ МИФИ



Международный научно-организационный комитет и программный комитет

Председатель:

Р. И. Ильяев – академик РАН, РФЯЦ-ВНИИЭФ

Сопредседатель:

М. В. Ковальчук – чл.-корр. РАН, НИЦ «Курчатовский институт»

Заместители председателей:

А. А. Юхимчук – д.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ

А. Н. Романников – д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт»

Члены комитета:

В. Н. Вербецкий – МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия

Е. А. Денисов – к.ф.-м.н., СПбГУ, Россия

В. И. Ильгисонис – ГК «Росатом», Россия

Ю. В. Заика – д.ф.-м.н., проф., КарНЦ РАН, Россия

Б. А. Калинин – проф., НИЯУ «МИФИ», Россия

А. И. Лившиц – проф., СПбГУТ, Россия

Э. П. Магомедбеков – РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия
А. Н. Морозов – ННЦ «ХФТУ», Украина
О. В. Нецкина – ИК им. Г. К. Борескова СО РАН, Россия
А. Ю. Постников – к.т.н., ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
И. Л. Тажибаева – проф., ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан
А. А. Семенов – АО «ВНИИНМ», Россия
А. С. Хапов – ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова», Россия
М. Mayer – IPR, Германия
Y. Natano – U. Toyama, Япония

Секретарь:

А. В. Голубева – к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия

Исполнительный комитет

Председатель:

И. П. Максимкин – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия

Заместитель председателя:

А. В. Спицын – к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия

Члены:

С. С. Ананьев – к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия
А. В. Бучирин – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
А. В. Вертей – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
А. В. Жмуровский – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
П. Ю. Крымов – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
А. В. Рыжухина – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
М. Н. Сенягина – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
О. А. Тивикова – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
В. В. Тихонов – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия
Е. В. Шевнин – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия

Секретарь:

И. А. Царёва – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия

Предисловие

17–21 мая 1999 года в г. Саров был проведен Международный семинар «Потенциал Российских ядерных Центров и МНТЦ в тритиевых технологиях. PRITT 99». На этом семинаре было принято решение об организации Международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM». Первые два семинара прошли в г. Саров в 2001 и 2004 г. На семинаре 2004 года оргкомитетом было принято решение об организации Международной Школы для молодых ученых и специалистов с одноименным названием. Первые Международные Школы IHISM Junior проводились в 2005 и 2006 годах на базе учебного центра «Урозеро» Карельского Государственного университета под Петрозаводском и стали очень популярны в среде молодых ученых, занимающихся водородной тематикой.

В 2019 г. мы отмечали 20-летний юбилей с момента принятия решения о проведении научно-технических мероприятий по тематике «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM» и провели уже Тринадцатую Школу, которая с 2008 года носит имя великого ученого и организатора, профессора А. А. Курдюмова, стоявшего у истоков организации Школы. За это время Школа проводилась: в Петрозаводске (2005, 2006 и 2016 гг.), в Санкт-Петербурге (2007 г.), на теплоходе «Георгий Жуков» (2008 и 2012 г.), в Сарове (2009, 2014 и 2019 гг.), в Воронеже (2010 г.), в Звенигороде (2011 г.), в Москве (2015 г.), Протвино (2017 г.). Примечательно, что 20 лет спустя тритиевая проблематика официально была включена в тематику Школы.

На 13-й Международной Школе «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-Junior» были представлены общеобразовательные и специальные лекции ведущих специалистов, а также доклады молодых ученых по широкому кругу вопросов, связанных с тематикой изотопов водорода, включая тритий и их взаимодействия с конструкционными материалами. На Школе, по этому направлению, помимо традиционных вопросов свойственных тематике «взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», были рассмотрены вопросы образования трития в атомной энергетике, распространения его в окружающей среде, его влияние на человека, вопросы безопасности обращения с тритием и его соединениями и применение трития для различных научных и практических целей. Хотя эти вопросы и выходят за пределы тематики Школы, оргкомитет счел нужным включить работы по этому направлению в сборник докладов.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации конференции и спонсорскую поддержку ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и Госкорпорацию «Росатом», Саровский физико-технический институт НИЯУ МИФИ за активное участие в организации Школы.

Оргкомитет

Работы, проводимые с тритием в РФ

А. А. Юхимчук

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

В статье приведен обзор работ, выполненных в РФ различными научными организациями по тритиевой тематике за период с 2001 года по настоящее время. В работе рассмотрены практически все аспекты обращения с тритием и его соединениями: производство трития, исследования в области фундаментальной и прикладной науки с использованием трития, применение трития в термоядерных программах, влияние трития на свойства конструкционных материалов, создание технологического оборудования для работы с тритием и его соединениями, создание технологий утилизации тритиевых отходов, изучение влияния трития на окружающую среду и биосферу, производство светознаков.

Производство трития

В России тритий производился на реакторах Производственного объединения «Маяк» [1, 2]. Выделение трития из литиевых блоков и последующее его доведение до товарного продукта осуществляется на химическом производстве ПО «Маяк» [3]. В 2000–2009 годах проведено переоснащение этого производства современными криогенными разделительными установками. В этих работах, кроме ПО «Маяк», принимали участие сотрудники РХТУ им. Д. И. Менделеева и ОАО «Криогенмаш». В настоящее время ПО «Маяк» в полном объеме удовлетворяет потребности различных организаций РФ в тритии и гелии-3, как продукта распада трития, который поставляется на экспорт [4].

Исследования в области фундаментальной и прикладной науки

Мюонный катализ ядерных реакций синтеза

В России проведен обширный комплекс работ направленных на систематическое изучение явления мюонного катализа ядерных реакций синтеза (МКЯРС) в смесях изотопов водорода. Результаты этих работ (см., например, [5–16]) могут быть обобщены следующим образом. В 1995–1996 гг. создан комплекс ТРИТОН, обеспечивающий безопасное проведение работ с тритием и его смесями с дейтерием и протием при активности трития в эксперименте до 10 кКи [7]. В ходе эксплуатации комплекса он оснащался 7 типами различных мишеней [8–10], позволяющими проводить исследования в диапазоне температур 20–800 К и давлений до 150 МПа.

Получены параметры dt -цикла в широком диапазоне условий для равновесной смеси дейтерия и трития при температурах 20–800 К, плотности 0,2–1,2 от плотности жидкого водорода и концентрациях трития 15–86 %. Экспериментальный материал, полученный с применением новых методов анализа, содержит данные об основных характеристиках процессов МКЯРС: скорости цикла, выходе нейтронов, коэффициенте прилипания мюона к радиогенному гелию для более чем 80 наборов условий D/T смеси и является рекордным по полноте и по точности. В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость скорости цикла МК от температуры и концентрации трития.

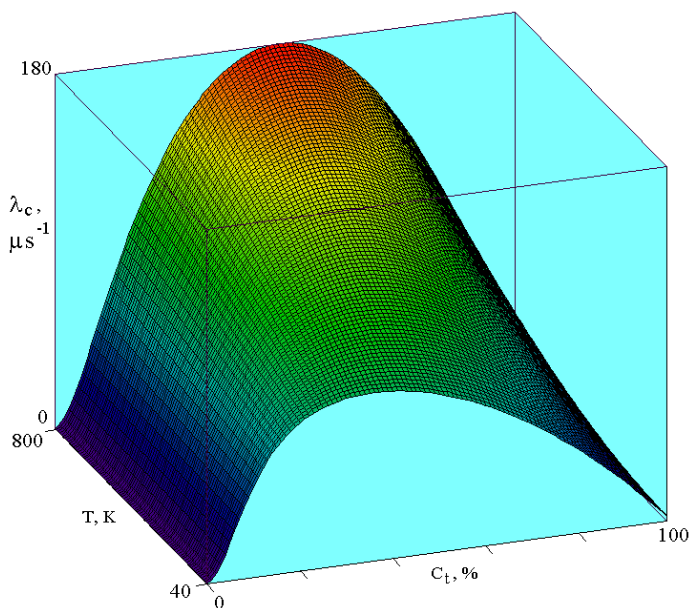


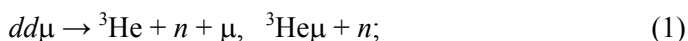
Рис. 1. Зависимость скорости цикла МК в D/T смеси от температуры и концентрации трития

Впервые проведены исследования явления мюонного катализа в плотной тройной смеси изотопов водорода при температурах 20–800 К и плотностях 0,4–1,2 от плотности жидкого водорода. Определены зависимости параметров процесса (скорости цикла, выхода нейтронов, потери мюонов в цикле) от температуры и плотности. Зарегистрированы эпитермальные эффекты в реакциях столкновений нетермализованных мю-атомов с молекулами тройной смеси H/D/T [11]. Впервые измерены параметры МКЯРС в дейтерии при температурах от 80 до 800 К. Полученные зависимости скоростей образования мюонных молекул $d\mu d$ с ростом температуры дейтерия, подтверждают резонансный механизм этого процесса [12].

С рекордной точностью измерены параметры цикла МКЯРС в среде чистого трития: скорость образования $t\mu t$ мезомолекулы $\lambda_{t\mu t} = 2,84(0,32) \text{ мкс}^{-1}$, скорость реакции tt -синтеза $\lambda_f = 15,6(2,0) \text{ мкс}^{-1}$, вероятность прилипания мюона к гелию $\omega_{tt} = 13,9(1,5) \%$. Кроме того сделан вывод о существенной α - n корреляции в конечном состоянии реакции $t\mu t \rightarrow {}^4\text{He} + n + n + \mu$ [13].

В ходе экспериментов измерено, что в жидкой D/T смеси один мюон может катализировать 120 ± 15 актов синтеза. Это не позволяет говорить о создании энергетического реактора на базе МКЯРС, однако вполне приемлемо для создания интенсивного источника нейтронов (ИИН) с энергией 14 МэВ [14, 15] для испытаний конструкционных материалов будущих термоядерных реакторов.

В 2010 г. были завершены экспериментальные работы по изучению реакции радиационного захвата в молекуле $dd\mu$ из состояния $J = 1: d + d \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$ [16]. С использованием специально созданных для этих целей мишени и системы детектирования был найден верхний предел относительного выхода этой реакции на уровне $8 \cdot 10^{-7}$ по отношению к основным каналам:



Данный результат согласуется с величиной $(5-10) \cdot 10^{-7}$, ранее полученной в работе [17].

В 2016 г. были завершены работы по исследованию реакции pt -синтеза между ядрами молекул $p\mu t$. Для этого РФЯЦ-ВНИИЭФ совместно с ОИЯИ создали жидкотритиевую мишень [18] со следующими рабочими параметрами: количеством протий-тритиевой смеси в мишени ~ 40 л н.у.; точностью поддержания температуры во времени не хуже $\pm 0,05$ К; максимальным давлением в объеме мишени не более 4 МПа. Для обеспечения безопасности при работах с тритийсодержащими смесями конструкция мишенного блока включает три рубежа защиты, исключающих попадание трития в воздушную среду рабочих помещений.

С использованием данной ЖТМ на мюонном канале фазотрона ЛЯП ОИЯИ проведены исследования с двумя концентрациями жидкой pt смеси (0,86 и 0,1 % трития), в ходе которых наблюдались следующие каналы реакции $p\mu t$ -синтеза [19]:

$$p\mu \rightarrow {}^4\text{He}\mu + \gamma + 19,82 \text{ МэВ} \quad (E_\gamma = 19,77 \text{ МэВ}), \quad (3)$$

$$p\mu \rightarrow {}^4\text{He} + \mu + 19,81 \text{ МэВ} \quad (E_\mu = 19,22 \text{ МэВ}), \quad (4)$$

$$p\mu \rightarrow {}^4\text{He}\mu + e^+ + e^- + 18,79 \text{ МэВ}, \quad (5)$$

$$p\mu \rightarrow {}^4\text{He}\mu + \gamma + \gamma + 19,82 \text{ МэВ}. \quad (6)$$

Причем, каналы (5) и (6) обнаружены впервые. Предварительные результаты подтверждают теоретические предсказания, высказанные Я. Б. Зельдовичем и С. С. Герштейном [20] в 1960 году о продуктах выхода в ядерных реакциях в холодном водороде с участием мюонов.

За 20 лет в ходе экспериментов на комплексе ТРИТОН было использовано более 100 кКи трития, при этом с целью экономии трития, в ряде экспериментов для подготовки различных ДТ и НДТ-смесей тритий использовался многократно. За это время кроме смены мишеней на комплексе был заменен масляный форвакуумный насос 2НВР-5ДМ на безмасляный GVSP-30, в одном из форвакуумных насосов АВЗ-20 проведена замена электродвигателя. Также, для ускорения процесса подготовки газовых смесей, конструкция нагревателя урановой ловушки, предназначенной для подготовки и хранения смесей изотопов водорода, была оснащена проточной системой охлаждения с использованием паров жидкого азота. В ходе работы постоянно совершенствовалась система контроля и управления (СКУ). Так на стадии создания комплекса его СКУ создавалась в двух вариантах – полуавтоматическом с регистрацией параметров с помощью механических самописцев (основной вариант) и полностью автоматическом с регистрацией и управлением комплексом через управляющий компьютер (дублирующий вариант). В начале 2000^х годов СКУ была полностью переведена в автоматический режим работы [21] и далее изменялась лишь в части касающейся мишеней.

Ремонтно-монтажные работы с оборудованием, контактировавшим с тритием на комплексе, проводятся в средствах индивидуальной защиты (пневмокостюмы и пневмокуртки) при постоянном дозиметрическом контроле проводимых операций. В процессе эксплуатации комплекса превышений допустимых норм радиационной обстановки и внутреннего облучения персонала не зафиксировано.

Научная программа, с учетом возможностей фазотрона ЛЯП ОИЯИ, выполнена полностью. В связи с этим принято решение об утилизации комплекса. В 2018 году комплекс ТРИТОН выведен из эксплуатации, на нем проведены комплексные радиационные исследования и в настоящее время проводятся плановые работы по его утилизации. Окончательная утилизация комплекса планируется в 2020 году.

Исследований легких нейтронно – избыточных ядер

Для исследования структуры атомных ядер, находящихся на границе стабильности по отношению к самопроизвольному испусканию нейтрона коллаборацией РФЯЦ-ВНИИЭФ и ЛЯР ОИЯИ в 1999–2002 гг. были созданы система подачи изотопов водорода в ионный источник циклотрона У-400М, обеспечившая получение в ЛЯР ОИЯИ пучка ядер трития с энергией ~58 МэВ

и интенсивностью 10^6 с^{-1} [22], серия уникальных тритиевых мишеней и комплекс их газового обеспечения [23]. Основные результаты экспериментов, проведенных на этом комплексе оборудования, подробно изложены в работе [24]. Дальнейшее развитие работ в этом направлении связано с созданием и запуском в работу в 2017 г. фрагмент-сепаратора АКУЛИНА-2 [25]. В настоящее время ведутся ОКР по созданию инфраструктуры для размещения на фрагмент-сепараторе АКУЛИНА-2 оборудования, обеспечивающего радиационно-безопасное проведение работ с тритиевыми мишенями. Планируется создание помещения 2 класса для проведения работ с тритием общей активностью не более 2,7 кКи. Тритиевое помещение размещается над реакционной камерой, в нем располагается герметичный прокачной бокс с оборудованием для заполнения мишени, ресивер для сбора «хвостов» от систем вакуумирования технологического оборудования, установка очистки среды бокса и ресивера от трития. В этом помещении производится установка тритиевой сборки на криогенную головку, заполнение сборки тритием, проведение необходимых работ и проверок для аттестации тритиевой сборки как источника радионуклидного закрытого (ИРЗ). Далее ИРЗ опускается и монтируется в реакционную камеру фрагмент-сепаратора АКУЛИНА-2 для проведения исследований. Создание тритиевой инфраструктуры и оборудования планируется завершить в 2021 году.

Интенсивный тритиевый источник (анти)нейтрино

Одной из фундаментальных проблем физики нейтрино являются поиски электромагнитных свойств этой частицы. Несмотря на отсутствие заряда, предполагается, что нейтрино может обладать электромагнитным моментом. Для измерения магнитного момента нейтрино (ММН) на уровне $\mu_v \approx (2-3) \cdot 10^{-12} \mu_B$ авторами работы [26] было предложено использовать интенсивный тритиевый источник нейтрино (ИТИН) активностью 40 МКи (4 кг трития), что позволяло получать в компактной сборке потоки (анти)нейтрино на уровне $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Дальнейшие работы были направлены на оптимизацию такого ИТИН для проведения измерений ММН с использованием кремниевых криогенных либо (и) германиевых лавинных детекторов [27–29]. Работы осуществлялись при поддержке Минатома РФ (контракт № 650-5-19) и АФГИР (грант № RP2-2383-МО-02). К сожалению, к моменту окончания финансирования этих исследований, детекторов способных регистрировать энергию отдачи электронов 10–30 эВ в процессе рассеяния (анти)нейтрино на электроны создано не было и работы были прекращены.

Позже сотрудниками НИЦ «Курчатовский институт» для регистрации ММН было предложено использовать эффект рассеяния нейтрино на электронах атомов жидкого гелия [30]. Согласно оценкам в области переданной энергии до 1 кэВ в канале электромагнитного взаимодействия наблюдается значительное увеличение сечений по сравнению с сечениями упругого рассеяния на свободном электроны. При использовании детектора с 10 кг жидкого гелия и ИТИН с активностью 40 МКи можно получить ограничение на лабо-

ракторный предел ММН на уровне $10^{-12} \mu_B$ (в 10 раз меньше существующих ограничений).

В связи с перспективой создания и использования жидкогелиевого детектора, были возобновлены работы по созданию и использованию ИТИН активностью до 40 МКи. В ходе этих работ ИТИН был адаптирован к его использованию совместно с новым детектором, проработаны вопросы обращения с ним на всех этапах жизненного цикла, нормативно-правового обеспечения работ и места проведения эксперимента. Кроме того, был создан прототип элементов ИТИН, проведены исследования и показана возможность обеспечения безопасности обращения с ИТИН активностью до 40 МКи на всех этапах его жизненного цикла [31]. Однако, до настоящего времени детекторы с необходимой чувствительностью так и не созданы.

В ходе всех этих работ были проработаны конструкция и технология создания ИТИН, проработаны нормативные и правовые вопросы обращения с большими количествами трития и разработчики ИТИН готовы обсуждать предложения по возможностям его использования для фундаментальных исследований.

Исследования в области термоядерного синтеза

В 2015 г. завершена фаза концептуальной разработки российско-итальянского проекта по осуществлению зажигания плотной D-T-плазмы, удерживаемой магнитными полями в токамаке Игнитор, предложенного командой под руководством профессора Бруно Копи [32]. В настоящее время ожидается подписание международного проекта по строительству Игнитора. В качестве одного из возможных мест размещения токамака Игнитор предложена площадка ГНЦ РФ ТРИНИТИ в Троицке (г. Москва) [33]. В работе [33] была проанализирована достаточность существующей в ТРИНИТИ инфраструктуры для размещения Игнитора. Одним из аспектов говорящих в пользу выбора именно этой площадки является наличие в ТРИНИТИ лицензии на работу с 10 г трития. Исходя из этого ограничения по количеству трития, сотрудниками РХТУ им. Д. И. Менделеева и НИЦ «Курчатовский институт» предложена концепция тритиевого топливного цикла [34]. Согласно концепции, топливный цикл включает в себя: систему хранения дейтерия и трития в газовых баллонах под давлением 0,4 МПа; очистку отработанной газовой смеси из плазменной камеры с использованием «горячего геттера» на уране 238; разделение изотопной смеси дейтерия и трития методом вытеснительной газовой хроматографии; очистку технологических газовых потоков и воздуха с использованием мокрого скруббера; детритизацию водных потоков методом СЕСЕ (комбинированный процесс каталитического изотопного обмена в системе вода-водород на гидрофобном катализаторе с электролизом воды). В работе проведена оценка основных технических параметров аппаратов, включенных в состав технологической схемы.

Еще одной большой работой в этой области является разработка гибридного реактора «синтез – деление» ДЕМО-ТИН (DEMO-FNS) (ведущая организация НИЦ «Курчатовский институт»). В настоящее время эта работа находится на этапе разработки технического проекта (engineering design) и позиционируется в России как основной источник технологической и научной информации, направленной на поддержку результатов исследований в интересах ДЕМО в области физики горения плазмы, средств управления, тестирования материалов и отработки стационарных режимов работы всех систем токамака с КИУМ (коэффициент использования установленной мощности) равным 0,7 [35]. На рис. 2 представлен вид в разрезе токамака ДЕМО-ТИН. Основные технические характеристики на которые рассчитывается токамак: термоядерная мощность в установившемся режиме – 40 МВт; мощность от ядер деления, включая пережигание минорных актинидов и наработку топлива – до 400 МВт, при этом суммарная тепловая мощность в первом контуре до 500 МВт, а получаемая электрическая до 200 МВт; планируется осуществлять наработку трития и (или) других изотопов, также пережигать минорные актиниды за счет нейтронов деления в активной зоне blankets.

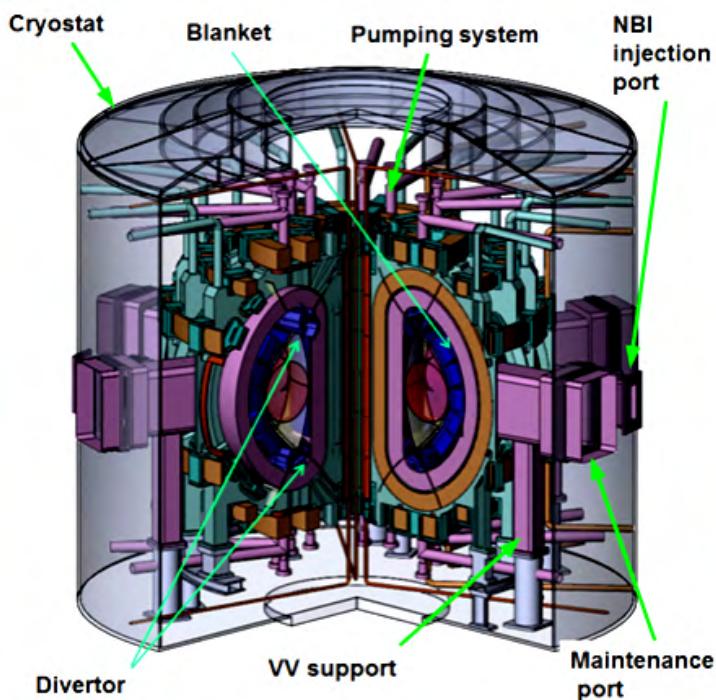


Рис. 2. Вид в разрезе токамака ДЕМО-ТИН

Для данного реактора в НИЦ «Курчатовский институт» разрабатывается проект топливного цикла [36]. В [36] рассматривается два варианта работы токамака: с использованием тритиевого и безтритиевого нейтрального пучка. Получено, что в первом варианте общее накопление трития во всех элементах топливного цикла токамака составит ~ 1 кг, а во втором – 0,45 кг.

При этом суммарное выгорание трития при $KIUМ = 0,7$ (в расчете учитывался и β -распад трития) за год составит $\sim 1,8$ кг для обоих вариантов.

Для испытаний элементов топливного цикла термоядерных реакторов во ВНИИЭФ (г. Саров) строится специальная инфраструктура.

Во ВНИИЭФ создается мощная лазерная установка для проведения исследований в области инерциального термоядерного синтеза [37]. В рамках этого проекта ведется создание инфраструктуры и установок для фабрики ДТ-мишеней и основной камеры взаимодействия. Тритиевая часть инфраструктуры предназначена для обеспечения безопасного проведения работ по наполнению мишеней ДТ смесью как диффузионным способом, так и через капилляр при криогенных температурах, а также для обеспечения безопасности работ с тритиевыми мишенями в камере взаимодействия. Установки размещены в герметичных боксах. Инфраструктура создается для работы с тритием по 2 классу (2,7 кКи). В настоящее время завершаются работы по изготовлению и монтажу соответствующих установок. Ввод в эксплуатацию первой очереди планируется в 2019 году.

Во ВНИИЭФ при научном руководстве профессора А. И. Лившица из СПбГУТ им. М. А. Бонч-Бруевича создана установка ПРОМЕТЕЙ [38] для изучения явления сверхпроницаемости и моделирования процессов короткоциклового разделения D/T смеси и He с помощью сверхпроницаемых мембран [39, 40]. В настоящее время рассматривается возможность реализации концепции короткоциклового разделения D/T смеси и He с помощью сверхпроницаемых мембран в пост-ИТРОВских проектах, включая DEMO. Работа ведется в СПбГУТ совместно с Технологическим Институтом в Карлсруэ (KIT), который в свою очередь реализует проект, финансируемый EUROFUSION. В рамках этой совместной работы создается плазменно-мембранная установка ГЕРМЕС (с локализацией в KIT), предназначенная как для физических исследований, так и для разработки конкретных технологических решений. В частности, в России разрабатываются новые мембранные материалы на основе ОЦК сплавов ванадия с регулируемой растворимостью водорода, позволяющие удовлетворить условию по допустимому накоплению трития при плазменной генерации надтепловых водородных (D/T) частиц. Образцы сверхпроницаемых мембран из этих материалов испытываются в KIT.

Во ВНИИЭФ создан нейтронный источник с плазменным фокусом интенсивностью $1,3 \cdot 10^{13}$ ДТ нейтронов [41]. Для вакуумирования плазменной камеры перед началом экспериментов, подачи в нее дейтерия или эквимольной ДТ-смеси, а также утилизации этой смеси по завершению эксперимента была разработана система газового наполнения, позволяющая проводить данные работы в полевых условиях [7, 41]. Хранение дейтерия и ДТ-смеси осуществлялось на металлгидридных ловушках BS1 и BS3 (см. рис. 3), соответственно. Металлогидридная ловушка BS2, дублировала ловушку BS3 и использовалась в случае «отравления» последней. Ловушка BS4 использовалась для улавливания тритийсодержащих газов перед их выбросом в атмосферу при вакуумировании газовых коммуникаций.

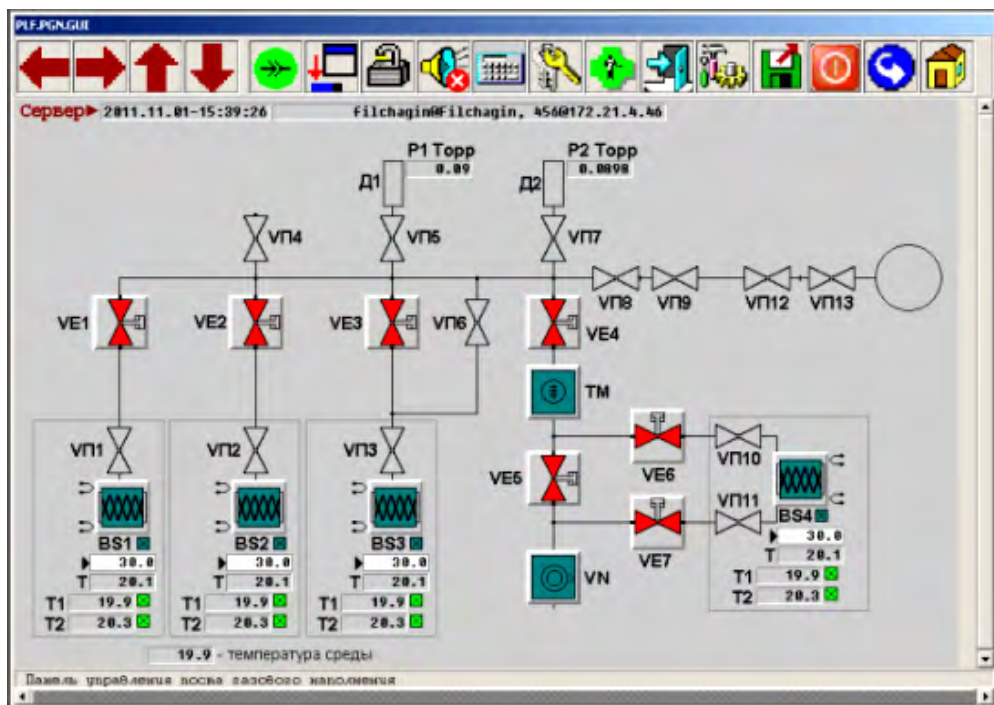


Рис. 3. Схема системы газового наполнения

Материалы в тритийсодержащих средах

Работы по данному направлению проводятся во многих научно-исследовательских организациях РФ (ВНИИЭФ, ВНИИНМ им. А. А. Бочвара, ВНИИА им. Н. Л. Духова, НИЦ «Курчатовский институт», НИЯУ «МИФИ»), ИФХ РАН, СПбГУ, СПбГУТ им. М. А. Бонч-Бруевича и ряд других), при этом работы, связанные с насыщением материалов радиогенным гелием-3 методом «тритиевого трюка» проводятся в первых двух организациях (ВНИИЭФ и ВНИИНМ им. А. А. Бочвара).

Во ВНИИЭФ совместно с СПбГУ и ИФХ РАН проведен большой комплекс работ, направленных на изучение влияния изотопов водорода (ИВ) и их совместного с ^3He влияния на свойства Ni [42], нержавеющей стали 12X18H10T [43], жаропрочных никелевых сплавов аустенитного класса CrNi40MoCuTiAl [44] и CrNi35WTiAl [45]. Результаты этих работ можно суммировать следующим образом:

- созданы оборудование и методики наработки радиогенного гелия методом «тритиевого трюка» в матрице КМ и проведения исследований с такими образцами [6, 7]. Для наработки больших концентраций ^3He (500 арут и более) в решетке материалов аустенитного класса образцы выдерживались при давлении трития 50 МПа и температуре 800 К, затем быстро охлаждались и хранились до наработки заданного количества ^3He . Такая методика позволя-

ет получать высокие скорости наработки ^3He , например, для нержавеющей стали 12X18H10T скорость наработки составила $\sim 160 \text{ аррм/год}$;

– для серии КМ в широком диапазоне температур проведены исследования влияния радиогенного гелия и его совместного с изотопами водорода влияния на свойства КМ, определены допустимые концентрации радиогенного гелия; обнаружено новое энергетическое состояние захвата водорода, связанное с наличием в матрице КМ радиогенного гелия;

– предложены технологические приемы восстановления служебных свойств КМ, длительно работающих в тритийсодержащих средах.

Однако данная методика оказалась непригодной для материалов с ОЦК решеткой [46]. В связи с высокими диффузионными характеристиками этих материалов основная часть трития уходит из образцов на этапе их охлаждения. За счет этого ^3He распределяется по образцу очень неравномерно, а скорость его наработки, например для образцов $\varnothing 3 \text{ мм}$ из EUROFER 97, не превышает $0,21 \text{ аррм/год}$, что явно недостаточно для наработки больших количеств ^3He . Авторы [46] предложили перед насыщением образцов тритием наносить на них защитные покрытия, например из нитрида титана. При этом процесс насыщения образцов увеличится от 1 до 12 часов, зато перераспределение ^3He по образцу станет более равномерным, а скорость его наработки увеличится до $\sim 22 \text{ аррм/год}$, что составляет $\sim 85 \%$ от максимально возможной. Работы по этому направлению продолжаются во ВНИИЭФ.

Сотрудниками ВНИИА им. Н. Л. Духова и ВНИИЭФ проведен комплекс работ по обоснованию применимости безпористой алюмооксидной керамики для устройств, которые длительное время работают с газообразным тритием при повышенных температурах [47]. Этот материал также используется в конструкциях урановых ловушек [47–49], что позволяет более чем в 100 раз снизить диффузионные утечки трития из оборудования, а при применении индукционного нагрева значительно сократить время нахождения ловушки в нагретом состоянии, что существенно повышает безопасность проведения работ.

Малоактивируемые феритно-мартенситные (RAFM) стали предлагаются в качестве конструкционных материалов для будущих термоядерных реакторов с высокими потоками нейтронов таких как DEMO и ТИН [35]. Для этих целей во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара разработан материал ЭК-181 [50]. Исследованиями свойств этого и других RAFM материалов [51, 52], а также таких перспективных материалов как вольфрам [53], ванадиевые сплавы [54] занимается группа к.ф.-м.н. А. В. Спицына из НИЦ «Курчатовский институт». Часть этих работ [51–53] проводится в тесной коллаборации с сотрудниками ВНИИНМ, группой проф. Natano из университета г. Тояма (University of Toyama), Япония и институтом Макс-Планка (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik), Германия. Из значимых результатов, полученных в последнее время можно отметить: исследование проникновения изотопов водорода через стали RUSFER-EK-181 и ChS-68 [55], а также сплав V-4Cr-4Ti [51], исследование захвата изотопов водорода в этих сталях [51, 52] и влияние гелиевой примеси в плазме и быстрых частиц на захват изотопов водорода в вольфраме [53].

В настоящее время этой группой проводятся исследования свойств КМ и функциональных материалов термоядерных установок, содержащих радио-генный ^3He . Для наработки ^3He в КМ методом «тритиевого трюка» во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара создана установка, позволяющая проводить насыщение образцов КМ тритием при давлении 2 МПа и температуре 400 °С. При давлении ~1 МПа и температурах 250 °С и 400 °С в течение 24 и 48 часов, соответственно, проведено насыщение аустенитной стали ЧС-68, бронзы Cu-Cr-Zr и вольфрама [56].

В РФ по данному направлению 1 раз в 3 года проводится Международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» и ежегодно Школа им. А. А. Курдюмова для молодых ученых и специалистов с одноименным названием /<https://ihism.org/>.

Создание технологического оборудования для работы с тритием и его соединениями

Для решения экологической задачи защиты окружающей среды от выбросов трития в РХТУ им. Д. И. Менделеева разработана новая технология детритизации технологических и сбросных газовых потоков на основе использования процесса фазового изотопного обмена (ФИО) воды. Разработанная технология заложена в проект системы тритиевой безопасности международного проекта экспериментального термоядерного реактора ИТЭР вместо ранее планируемой системы адсорбционной технологии с молекулярными ситами [57].

Для контроля за содержанием трития в газовых средах в виде паров воды и молекулярного водорода в РХТУ им. Д. И. Менделеева разработан новый прибор для отбора проб, основанный на принципе ФИО воды [58]. Несомненным преимуществом этого прибора над серийно выпускаемыми на основе барботеров (Overhoff TASC-НТО-НТ-С14, Marc 7000 и др.) является высокая скорость подготовки жидкой пробы не зависимо от уровня концентрации трития в газовой атмосфере. Прибор обеспечивает предел обнаружения трития на уровне 40 Бк/м³ при времени подготовки жидкой пробы на пределе обнаружения 60–90 мин. Степень извлечения трития из газового потока, при этом, составляет величину не менее 99,95 %.

Более подробно обзор работ по исследованиям в области создания тритиевых технологий очистки водяных и газовых потоков с низким содержанием трития и создания методов разделения смесей изотопов водорода, содержащих высокие концентрации трития, выполненных РХТУ им. Д. И. Менделеева в последнее время, представлен в [59].

В ПИЯФ (г. Гатчина, Ленинградской обл.) в тесном сотрудничестве с ЗАО «ДОЛ» и РХТУ им. Д. И. Менделеева создана установка ЭВИО на которой в течение уже более 20 лет проводятся работы по отработке технологии СЕСЕ [60, 61]. В этих исследованиях продемонстрирована высокая эффективность и стабильность работы колонн изотопного обмена. Благодаря высокому качеству российского гидрофобного катализатора РХТУ-ЗСМ и отработанным

приемам работы с ним, катализатор сохраняет свою каталитическую активность в течение многих (более 20) лет. Показана возможность достижения высоких степеней очистки тяжелой воды от трития (на три порядка и более) в сравнительно невысоких (высотой ~ 7 м) колоннах, работающих при умеренных температурах (65–75 °С) и давлениях (150–180 кПа). Производительность установки по очищенной от трития тяжелой воде составляет до 300 кг/месяц. Производимые на установке тяжелая вода и дейтерий поставляются как российским предприятиям и организациям, так и экспортируются.

В ПИЯФ разработана установка извлечения трития (УИТ) из тяжелой воды реактора ПИК [62, 63]. Установка рассчитана на поддержание концентрации трития в тяжелой воде реактора на уровне не более $7,4 \cdot 10^{10}$ Бк/кг (2 Ки/кг), при этом из тяжеловодного контура реактора УИТ позволяет извлекать до $1,1 \cdot 10^{16}$ Бк трития (30 000 Ки) в год. Также УИТ способна поддерживать изотопный состав тяжелой воды по дейтерию на уровне не менее 99,8 ат.%, для чего обеспечивается извлечение из тяжеловодного контура реактора до 40 кг в год обычной («легкой») воды. В настоящее время ведется сооружение этой установки [64].

В РФЯЦ-ВНИИЭФ в научных исследованиях широко применяется метод Раман спектроскопии для безотборного анализа состава газовых смесей изотопов водорода, в том числе находящихся при высоких давлениях [65]. Для этой цели разработаны специальные оптоволоконные зонды высокого давления, позволяющие проводить анализ состава смеси изотопов водорода при давлениях до 400 МПа [66].

Создание технологий утилизации тритиевых отходов

В РФЯЦ-ВНИИЭФ проводятся работы связанные с утилизацией тритиевых радиоактивных отходов (РАО) и разработкой соответствующих технологий. В последние годы предложена технология выделения твердых мелкодисперсных нерастворимых радиоактивных компонентов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [67]. На различной стадии технологической готовности находятся технологии отверждения органических и водных ЖРО [68]. На базе имеющихся разработок предложена и проработана концепция Модульного комплекса по переработке ЖРО на месте их образования.

В РХТУ им. Д. И. Менделеева в рамках разработки методов цементирования низкоактивных тритийсодержащих водных ЖРО предложены методики определения кинетики выщелачивания трития из цементных компаундов при контакте с влажным воздухом и водой. Проводится разработка способов иммобилизации тритийсодержащей воды с использованием портландцемента с водоудерживающими добавками [69]. Показано, что введение в цементный компаунд добавки микрокремнезема позволяет снизить выщелачивания трития более, чем в 10 раз. В рамках работ по отверждению жидких органических тритийсодержащих отходов разрабатываются методы отверждения тритийсо-

держащих вакуумных масел и органических растворителей с использованием цементных и битумных композитов с терморасширенным графитом [70, 71]. Работы находятся на стадии лабораторных исследований.

Изучение влияния трития на окружающую среду и биосферу

Специалистами ВНИИЭФ и ЗАО «Саровские лаборатории» проведен большой цикл работ, связанных с моделированием поведения трития и его соединений в окружающей среде в непосредственной близости от источника его выделения [72]. Авторами проведены исследования радиолиза под действием излучения трития, дисперсии трития в атмосфере над подстилающей поверхностью со сложным рельефом, окисления *HT* в почве почвенными бактериями, вымывания *НТО* из атмосферы и миграции в ненасыщенном слое почвы, а также усвоение *НТО* сельскохозяйственными растениями и лишайниками. Разработаны модели поведения трития, которые прошли верификацию и валидацию. Эти результаты дают понимание ожидаемых экологических последствий при долгосрочной эксплуатации источника выделения трития в окружающую среду.

В ФМБЦ им. А. И. Бурназяна (г. Москва) разрабатывается методология учета биологической опасности трития и его соединений с переходом от оценки соматических нарушений в органах и системах организма к исследованию формирования цитогенетических нарушений, с поиском высокоинформативных и специфичных критериев оценки возникающих трансляционных и пост трансляционных нарушений [73, 74].

С целью совершенствования нормативной базы по радиационной безопасности персонала и населения и пересмотра принципов дозиметрии трития, для подготовки новой редакции Норм радиационной безопасности, осуществляется оценка поступления соединений трития (*НТО* и органически-связанного трития (*ОСТ*)) в клетку и их распределение в цитоплазме клетки, ядре и ДНК. Этими исследованиями показано, что особенность размещения *ОСТ* в клетке, связанная с его локальным распределением является определяющим при формировании нарушений и требует пересмотра оценки биологической опасности трития [75].

Для формирования дозы от поступающего в организм трития разрабатываются соответствующие методики, позволяющие проводить оценки вклада в зависимости от формы трития (газ, оксид или *ОСТ*). Полученные данные по распространению трития в технологических системах позволили разработать принципы математического моделирования его распределения. Это, в свою очередь, позволяет осуществлять проектирование новых энергетических установок и оценивать формирование возможной дозы у персонала и населения в зависимости от принимаемых проектных решений [76].

МАГАТЭ рассматривает тритий как один из наиболее важных факторов воздействия на окружающую среду при выработке электроэнергии [77]. В штатных условиях поступление трития в атмосферу происходит как от источников с организованным выбросом (трубы вентиляционной системы), так и от источников с неогранизованным выбросом, таких как брызгальные бассейны [78] и технологические водоемы [79]. Для АЭС с различными типами реакторных установок тритий входит в число основных дозообразующих радионуклидов, определяющих не менее 99 % дозы облучения критической группы населения от выбросов АЭС в России и в мире [80]. По данным, полученным сотрудниками ИПЭ УроРАН, в России эксплуатируются АЭС с минимальными удельными показателями выброса трития на единицу произведенной электрической энергии [81].

Светоэлементы на основе трития

ПО «Маяк» серийно производит радиолюминесцентные светоэлементы (РЛС) и изделия на их основе [82]. Конструктивно РЛС представляет собой герметично запаянный стеклянный цилиндр, на внутренней поверхности которого с помощью связующего зафиксирован радиолюминофор. Объем цилиндра заполнен газовой смесью, содержащей тритий. Под действием β -излучения трития происходит активация и свечение люминофора, представляющего собой ZnS, легированный медью. С целью расширения ассортимента светотехнической продукции, рассматривается возможность выпуска изделий разного цвета свечения, что обуславливает необходимость использования новых типов люминофоров различной химической природы и новых клеящих составов.

Исследована возможность использования 1,3-дикетонатных производных редкоземельных элементов в качестве радиолюминофоров, люминесцирующих под действием бета-частиц трития. Синтезированные материалы испытаны в серийном производстве РЛС, подтверждено наличие свечения тестируемых порошков люминофоров в среде трития. Исследована возможность формирования люминофорных покрытий на основе кремнийорганического связующего применительно к технологии производства РЛС.

Я благодарен всем своим коллегам из РФЯЦ-ВНИИЭФ, принявшим участие в подготовке и обсуждении материала (И. П. Максимкину, И. Л. Малкову, Р. К. Мусяеву, В. В. Тихонову, В. А. Королеву, П. В. Ширнину), а также сотрудникам РХТУ им. Д. И. Менделеева (Э. П. Магомедбекову, М. Б. Розенкевичу, И. Л. Растуновой, Ю. С. Паку), сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» (А. В. Спицину, С. С. Ананьеву и М. П. Файфману), сотрудникам ПО «Маяк» (С. М-А. Валееву, С. В. Светлакову и Т. С. Волковой), И. А. Алексееву из ПИЯФ, А. И. Лившицу из СПбГУТ, А. С. Фомичеву из ОИЯИ, А. А. Семёнову из ВНИИНМ им. Бочвара, В. Г. Барчукову из ФМБЦ им. А. И. Бурназяна.

Список литературы

1. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Тритий>. Дата обращения: 01.04.2019.
2. Кузнецов В. М., Назаров А. Г. Радиационное наследие холодной войны // М.: Ключ-С, 2006. С. 470–529.
3. Новоселов В. Н., Носач Ю. Ф., Ентяков Б. Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф, 2014.
4. <https://www.po-mayak.ru>. Дата обращения: 01.04.2019.
5. Yukhimchuk A. A. Tritium activities in Russia // Fusion Science and Technology, 2002, vol. 41, p. 334–338.
6. Yukhimchuk A. A., Il'kaev R. I. Status of efforts on fundamental and applied studies with application of tritium at RFNC-VNIIEF // Fusion Science and Technology, 2015, vol. 67, p. 666–670.
7. Yukhimchuk A. A. et al. Facility for preparation of gas mixture in muon catalyzed fusion experiments // Hyperfine Interactions, 1999, vol. 119, N 1–4, p. 341–344.
8. Perevozchikov V. V. et al. A high-pressure tritium target // Instruments and Experimental Techniques, 1999, vol. 42, N 1, p. 25–30.
9. Perevozchikov V. V. et al. High-pressure tritium targets for research in muon-catalyzed fusion // Fusion Science and Technology, 2005, vol. 48, p. 310–313.
10. Yukhimchuk A. A. et al. Cryogenic tritium target // Fusion Science and Technology, 2005, vol. 48, p. 294–297.
11. Bom V. R. et al. Temperature and density dependence of μ -catalysis cycling rate in dense D/T and H/D/T gas mixtures // Hyperfine Interaction, 1999, vol. 118, N 1–4, p. 103–109.
12. Bom V. R. et al. Measurement of the temperature dependence of the $dd\mu$ -molecule formation rate in dense deuterium at 300–800 K // Hyperfine Interactions, 2001, vol. 138, p. 313–319.
13. Bogdanova L. N. et al. Experimental Investigation of Muon-catalyzed $t + t$ Fusion // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2009, vol. 108, N 2, p. 216–225.
14. Anisimov V. V. et al. A 14 MeV intense neutron source based on muon-catalyzed fusion; I-An advanced design, II – Pion producing target, III – Thermohydraulic regime of synthesizer // Fusion Technology, 2001, vol. 39, p. 198–227.
15. Yukhimchuk A. A., Arkhangel'sky V. A. Tritium fuel cycle for Muon-Catalyzed intense neutron source (MC INS) // Hyperfine interactions, 2001, vol. 138, p. 409–415 // Fusion Science and Technology, 2002, vol. 41, p. 826–830.
16. Baluev V. V. et al. Experimental search for the radiative capture reaction from muonic molecule state $J = 1$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2011, vol. 113, N 1, p. 68–74.

17. Sabourov K. et al. Experimental and theoretical study of the ${}^2\text{H}(d, \gamma){}^4\text{He}$ reaction below $E_{c/m} = 60$ keV // *Phys. Rev. C: Nucl. Phys.*, 2004, vol. 70, 064601.
18. Юхимчук А. А. и др. Жидкотритиевая мишень для исследования реакций pTm -синтеза // *ПТЭ*, 2019, № 4, с. 12–20.
19. Demin D. L. et al. Experimental search of nuclear fusion reactions in a pTm system // International Conference «New Trends in High-Energy Physics», 24–30 September 2018, Budva, Montenegro.
20. Зельдович Я. Б., Герштейн С. С. Ядерные реакции в холодном водороде // *Успехи физических наук*, 1960, Т. LXXI, № 4, с. 581–630.
21. Vinogradov Yu. I., Kuryakin A. V., Yukhimchuk A. A. Measurement and control systems of tritium facilities for scientific research // *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, N 1, p. 696–699.
22. Yukhimchuk A. A. et al. Gas feeding system supplying the U-400M cyclotron ion source with hydrogen isotopes // *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, N 1, p. 704–707.
23. Yukhimchuk A. A. et al. Tritium target for research in exotic neutron-excess nuclei // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2003, Section A, vol. 513, N 3, 439–447.
24. Григоренко Л. В. и др. Исследования легких экзотических ядер вблизи границы стабильности в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. УФН, 2016, т. 186, № 4, с. 337–386 // L. V. Grigorenko et al. Studies of light exotic nuclei in vicinity of neutron and proton drip-lines at FLNR JINR. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2016, т. 186, № 4, с. 337–386.
25. Fomichev A. S. et al. The ACCULINNA-2 project: The physics case and technical challenges // *EPI*, 2018, A, 54:97.
26. Trofimov V. N., Neganov B. S., Yukhimchuk A. A. Measurement of the Neutrino Magnetic Moment at a Level Better than $10^{-11} \mu_B$ with a Tritium ν Emitter and Cryodetector // *Physics of Atomic Nuclei*, 1998, т. 61, № 8, p. 1271–1273.
27. Yukhimchuk A. A. et al. Status of works on a 40-MCi - activity tritium source for the measurement of the antineutrino magnetic moment // *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, N 1, p. 731–736.
28. Neganov B. S. et al. Status of the experiments on the laboratory search for the electron antineutrino magnetic moment at the level $\mu_\nu \leq 3 \cdot 10^{-12} \mu_B$ // *Physics of Atomic Nuclei*, 2001, Vol. 64, N 11, p. 1948–1954.
29. Starostin A. S., Beda A. G. Germanium detector with an internal amplification for investigation rare processes // *Physics of Atomic Nuclei*, 2000, vol. 63, N 7, p. 1297–1300.

30. Martemyanov V. P., Tsinoev V. G. Ionization of helium atoms under the effect of the antineutrino magnetic moment // *Physics of Atomic Nuclei*, 2011, vol. 74, N 12, p. 1671–1675.
31. Martemyanov V. P. et al. Probing of the neutrino magnetic moment at the level of $10^{-12} \mu_B$ with an intense tritium source of (anti)neutrino and helium target (project) // *Fusion Science and Technology*, 2015, vol. 67, p. 535–538.
32. Coppi B. et al. Perspective for the high field approach in fusion research and advances within the Ignitor Program // *Nuclear Fusion*, 2015, vol. 55, 053011.
33. Subbotin M. L., Gostev A. A., Khripunov V. I. Некоторые особенности размещения токамака Игнитор на площадке АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ». Some feasibilities of the Ignitor location within the TRINITI site. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2018, т. 41, вып. 3.
34. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б., Субботин М. Л. Концепция топливного цикла токамака ИГНИТОР // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2018, т. 41, вып. 1.
35. Kuteev B. V. et al. Status of DEMO-FNS development // *Nuclear Fusion*, 2017, vol. 57, 076039.
36. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Concept of DT fuel cycle for a fusion neutron source DEMO-FNS // *Fusion Engineering and Design*, 2016, p. 57–60.
37. Belkov S. A., Garanin S. G., Shagalkin Yu. V. «Laser Facility Development and Principle results during recent 5 years», Report on International Conference ECLIM XXIV, Moscow, September 18–23, 2016.
38. Yukhimchuk A. A. et al. «PROMETHEUS» setup for study of tritium superpermeation // *Fusion Science and Technology*, 2002, vol. 41, N 3, p. 929–933.
39. Musyaev R. K. et al. Tritium superpermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in «PROMETHEUS» setup // *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, N 1, p. 35–38.
40. Musyaev R. K. et al. Study of hydrogen isotopes superpermeation through vanadium membrane on «PROMETHEUS» setup // *Fusion Science and Technology*, 2008, vol. 54, N 2, p. 523–525.
41. Завьялов Н. В. и др. Источник с выходом 10^{13} ДТ-нейтронов на основе сферической камеры с плазменным фокусом // *Физика плазмы*, 2013, Т. 39, № 3, с. 276.
42. Kompaniets T. et al. Hydrogen Interaction with Nickel Containing Radiogenic Helium // *Fusion Science and Technology*, 2011, vol. 60, N 4, p. 1552–1555.
43. Yukhimchuk A. et al. Hydrogen Interaction with Stainless Steel Containing Radiogenic ^3He // *Fusion Science and Technology*, 2011, vol. 60, N 4, p. 1556–1559.

44. Maksimkin I. et al. Radiogenic ^3He and Hydrogen Impact of Mechanical Properties and Structure of CrNi40MoCuTiAl Alloy // *Fusion Science and Technology*, 2011, vol. 60, N 4, 1519–1522.
45. Maksimkin I. et al. Mechanical Properties and Permeability of Hydrogen Isotopes through CrNi35WTiAl Alloy Containing Radiogenic Helium // *Fusion Science and Technology*, 2015, vol. 67, N 2, p. 459–462.
46. Малков И. Л., Попов В. В. Применение «третиевого трюка» для наработки гелия-3 в сталях с ОЦК решеткой. Сб. докладов IHISM'15 Junior. Саров: 2016, с. 142–164.
47. Yukhimchuk A. A. et al. Application of Nonporous Alumina Based Ceramics as Structural Material for Devices Handling Tritium at Elevated Temperatures // *Fusion Science and Technology*, 2015, vol. 67, N 3, p. 662–665.
48. Khapov A. S., Grishechkin S. K., Kiselev V. G. A uranium bed with ceramic body for tritium storage // *Fusion Science and Technology*, 2015, vol. 67, N 3, p. 412–415.
49. Патент РФ № 2556110 С2. Способ хранения и выделения изотопов водорода и устройство для его осуществления. Юхимчук А.А. и др. Бюлл. № 19, 2015.
50. Chernov V. M. et al. Structural materials for fusion power reactor – the RF R&D activities // *Nuclear Fusion*, 2007, vol. 47, N 8, p. 839–848.
51. Hatano Y. et al. Tritium retention in reduced-activation ferritic / martensitic steel // *Fusion Science and Technology*, 2015, vol. 67, p. 361–364.
52. Spitsyn A. V. et al. Retention of deuterium in damaged low-activation steel Rusfer (EK-181) after gas and plasma exposure // *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 455, p. 561–567.
53. Bobyr N. P. et al. Influence of helium on hydrogen isotope exchange in tungsten at sequential exposures to deuterium and helium-protium plasmas // *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 463, p. 1122–1124.
54. Черкез Д. И. и др. Проникновение через низкоактивируемый сплав V-4Cr-4Ti и сплав V-4Cr-4Ti с нанесенными AlN/Al – покрытиями // *ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез*, 2018, т. 41, № 2, с. 41–58.
55. Golubeva A. V. et al. Hydrogen interaction with the low activation ferritic-martensitic steel EK-181 (Rusfer) // *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 438, p. 983–987.
56. Bobyr N. et al. Detritiation of tungsten after tritium gas exposure // 12th International Conference on Tritium Science and Technology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 119.
57. Rozenkevich M. et al. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // *Fusion Science and Technology*, 2016, vol. 70, N 3, p. 435–447.

58. Букин А. Н. и др. Способ отбора проб тритированной воды методом фазового изотопного обмена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017, т. 83, № 7, с. 27–31.
59. Mikhail B. Rozenkevich et al. Physico-Chemical methods of handling tritiated water and gas streams // 12th International Conference on Tritium Science and Technology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 232.
60. Alekseev I. A. et al. Fifteen years of operation of CECE experimental industrial plant in PNPI // Fusion Science and Technology, 2011, vol. 60, p. 1117.
61. Fedorchenko O. A. et al. Experimental results and experience with LPCE process. 12th International Conference on Tritium Science and Technology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 183.
62. Bondarenko S. D. et al. Conception of Multi-Purpose Heavy Water Detritiation Plant // Fusion Science and Technology, 2017, vol. 71, N 5, p. 605.
63. Патент РФ № 174134. Установка для очистки тяжелой воды от трития и протия. Алексеев И. А., Бондаренко С. Д., Васянина Т. В., Федорченко О. А. Бюлл. № 28, 2017.
64. Alekseev I. A. et al. The current status of the heavy water detritiation facility at PNPI. 12th International Conference on Tritium Science and Technology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 213.
65. Tikhonov V. V. et al. Investigation of hydrogen isotope exchange reaction rate in mixed gas (H_2 and D_2) at pressure up to 200 MPa using Raman spectroscopy // Fusion Science and Technology, 2015, vol. 67, p. 612–614.
66. Патент РФ № 140222. Оптический зонд. Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Балуев В. В. Бюлл. № 13, 2014.
67. Kazakovsky N., Korolev V., Yukhimchuk A. New Technologies for Conditioning Liquid Radioactive Wastes // 12th International Conference on Tritium Science and Tecnology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 118.
68. Kazakovsky N. T., Korolev V. A. Specifics of oil vacuum pumps operation in handling radioactive materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 25, 2018, p. 012031.
69. Растунова И. Л., Защелкина Л. И. Оценка возможности использования матриц портландцемента для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов // Огнеупоры и техническая керамика, 2013, № 1–2, с. 3–7.
70. Sazonov A. B., Aleshina A. V., Magomedbekov E. P. Immobilization of Tritium-Containing Oil Wastes by Their Incorporation in a Cement Matrix // Radiochemistry, 2009, vol. 51, N 4, p. 412–414.
71. Sazonov A. B., Aung Djo Thun, Magomedbekov E. P., Ponomarev A. V., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Carbon Sorbents for Immobilization of Tritium-containing Waste Oils // Russian Journal of General Chemistry, 2011, vol. 81, N 9, p. 1999–2006.

72. Alexey Golubev and Valentina Golubeva. Expected environmental effects at long-term tritium supply-lessons learned // 12th International Conference on Tritium Science and Technology. www.tritium2019.org, April 22–26, 2019, p. 315.
73. Воробьева Н. Ю. и др. Сравнительные исследования образования фокусов γH2AX в мезенхимных стволовых клетках человека при воздействии Н-тимидина, оксида трития и рентгеновского излучения // Клеточные технологии в биологии и медицине, 2018, № 3, с. 205–208 // Vorobeva N. Y. et al. Comparative analysis of the formation of γH2AX foci in human mesenchymal stem cells exposed to (3)H-thymidine, tritium oxide, and x-rays irradiation // Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 2018, vol. 166, N 1, p. 178–181.
74. Воробьева Н. Ю. и др. Влияние ^3H -тимидина на индукцию двунитевых разрывов ДНК в мезенхимальных стволовых клетках человека // Медицинская радиология и радиационная безопасность, 2018, т. 63, № 1, с. 28–34.
75. Барчуков В. Г. и др. Нормативно-методическое обеспечение контроля содержания органических соединений трития в объектах окружающей среды (современное состояние проблемы) // АНРИ, 2018, № 3, с. 8–16.
76. Барчуков В. Г. и др. Распространение трития и его соединений воздушным путем при нормальных условиях эксплуатации Балаковской АЭС // АНРИ, 2016, № 1, с. 49–54.
77. INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact of Stressors. IAEA Nuclear Energy Series No. NG-T-3. 107 p.
78. Екидин А. А. и др. Оценка поступления трития в атмосферу из брызгальных бассейнов Балаковской АЭС в холодный период // Ядерная и радиационная безопасность, 2017, № 3 (85), с. 35–46.
79. Екидин А. А., Антонов К. Л., Жуковский М. В. Оценка загрязнения атмосферы тритием при испарении воды с поверхности промышленных водоемов // Вопросы радиационной безопасности, 2012, № 3 (67), с. 3–10.
80. Ekinin A. A. et al. Identification of the main dose-forming radionuclides in NPP emissions // Atomic Energy, 2016, vol. 120, N 2, p. 134–137.
81. Десятов Д. Д., Екидин А. А. Оценка поступления трития в окружающую среду от выбросов АЭС // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии, 2018, № 1 (21), с. 88–96.
82. Волкова Т. С., Ивашкевич Н. А., Рудских В. В. Исследование возможности использования нового состава связующего применительно к технологии изготовления газовых радиолюминисцентных светоэлементов // Сб. докладов 13 Международной Школы IHISM'19 Junior. Саров 2020, с. 180.

Tritium – related activities in the RF

A. A. Yukhimchuk

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physic (RFNC-VNIIEF),
Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

An overview of tritium-related efforts completed in the RF by various scientific institutions since 2001 up to date is presented. The scope of efforts covers almost all fields of tritium and its compounds management: tritium production, application of a tritium for basic and applied research, controlled fusion research, research of physical/chemical and mechanical properties of the materials operating in tritium containing media, development of technologies for tritium handling, development of technologies for tritium waste management, study of tritium impact on the environment and biosphere, development technologies of tritium-based illuminating elements.

СЕКЦИЯ 1

**КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ
ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ,
ВКЛЮЧАЯ ЭФФЕКТЫ НАКОПЛЕНИЯ
РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ**

УДК 533.924

Особенности поверхностных явлений, индуцируемых ионным облучением умеренной и высокой интенсивности

Л. Б. Беграмбеков, А. М. Захаров

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
г. Москва, Россия
lbb@plasma.mephi.ru

Статья представляет выполненные ранее и новые исследования, посвященные образованию и развитию микроскопических образований на поверхностях металлов и сплавов под действием ионного облучения. Проводится сравнение условий их появления и развития при различных интенсивностях ионного облучения. Обсуждаются механизмы их появления и развития при ионных облучениях умеренной интенсивности и рассматриваются возможные условия и причины их формирования при большой интенсивности ионного облучения и при ионном облучении большой мощности.

1. Введение

Изменение морфологии поверхности за счет образования при ионном и плазменном облучении различных микроскопических образований (вискеров, конусов, пирамид, пор, блистеров) было зафиксировано многими авторами [1–7]. В экспериментах, выполненных в основном во второй половине прошлого века с ионными пучками умеренной интенсивности ($10^{18} - 10^{20}$ ион/м²), подобные образования обнаруживались на поверхностях различных металлов и сплавов в процессе ионного облучения в широком диапазоне энергий: от сотен электрон-вольт до десятков килоэлектрон-вольт. В экспериментах использовались ионы различных элементов, чаще всего ионы инертных газов – аргона или гелия.

Развитие термоядерных исследований в последние десятилетия поставило на повестку дня вопрос о модификации поверхности при потоках ионов

на порядки большей интенсивности ($10^{22} - 10^{25}$ ион/ м^2) и потоках большой мощности (десятки и сотни МВт/ м^2). Проведенные к настоящему времени исследования показали, что облучение ионами столь высокой интенсивности и мощности также приводит к развитию перечисленных выше явлений, но условия и закономерности и, как представляется, механизмы их появления и развития значительно отличаются от тех, что были характерны для экспериментов с облучающими поверхность ионными потоками умеренной интенсивности.

В работе проведено сравнительное исследование закономерностей и условий развития микроскопических явлений на поверхности при облучении ионными потоками различной интенсивности. Делается вывод о возможных механизмах развития указанных явлений при интенсивных потоках облучающих ионов и приводятся предположения о характере влияния интенсивного облучения на поверхность металлов.

2. Появление микроскопических образований на поверхности при облучении ионными потоками умеренной интенсивности

2.1. Появление конусов

Было показано, что образование конусов начиналось с роста над облучаемой поверхностью цилиндрических выступов, трансформирующихся под действием облучения в грибовидные образования или «шарики-на-ножке» (рис. 1) [5]. В «тени» шарика формировалась коническая форма выступа. Развитие конуса продолжалось в результате меньшей скорости его распыления по сравнению с окружающей поверхностью, причем, во все время роста конуса его форма оставалась стабильной. Развитие структур конусов (и в ряде случаев пирамид) отмечалось на металлах (рис. 2), сплавах [7], полупроводниках [1].

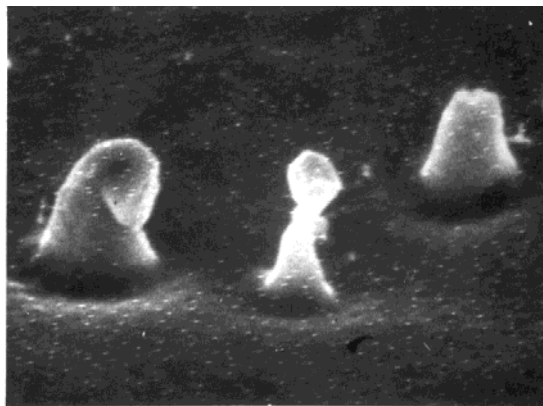


Рис. 1. «Шарик-на-ножке»: медь, Ar^+ , 600 эВ. Увеличение – 5000

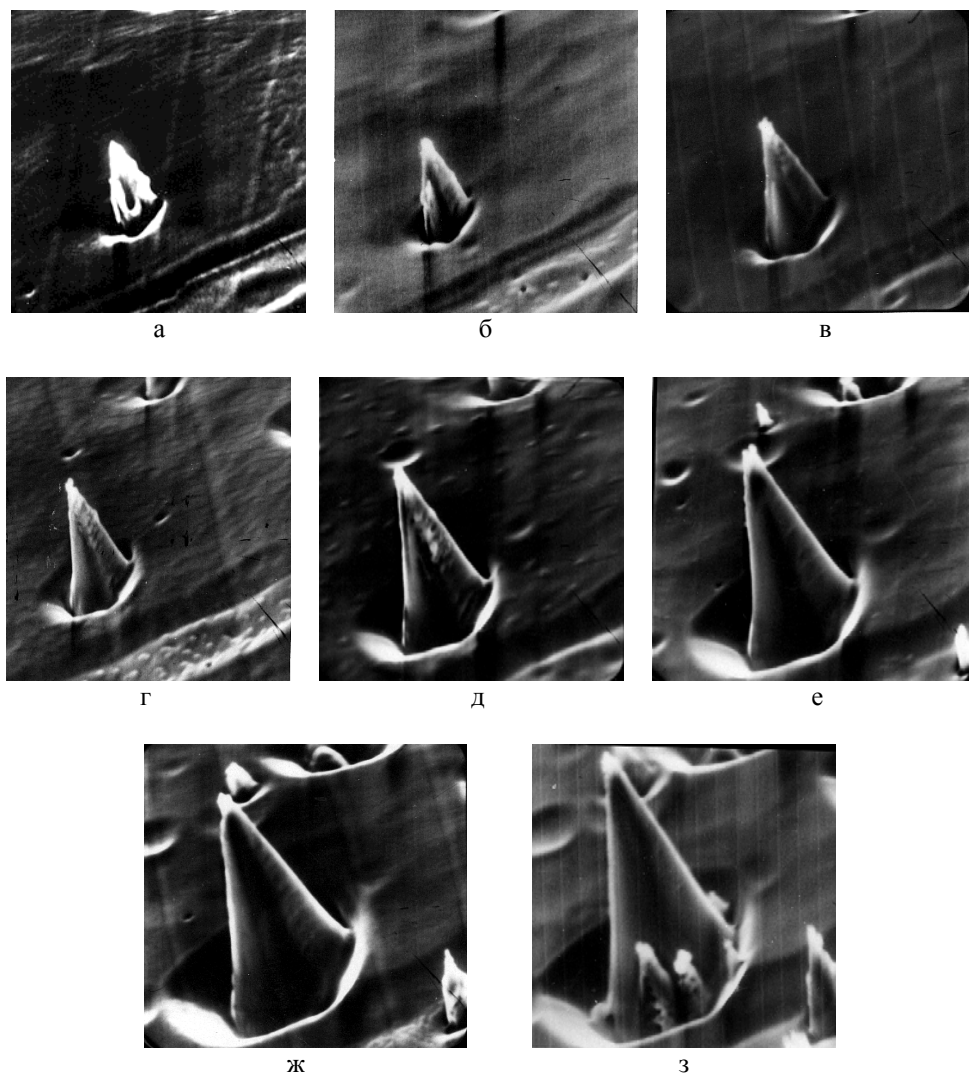


Рис. 2. Развитие конуса в период стабилизации [5]. Медь, ионы Ar^+ , $E = 600$ эВ, $j = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Увеличение – 1000. Время облучения (мин): а – 90, б – 110, в – 130, г – 150, д – 170, е – 200, ж – 230, з – 250

Появление конусов было обнаружено на облучаемой ионами аргона поверхности графита, при напылении на графит атомов Mo или W. На верхушках образовавшихся конусов отчетливо видны кристаллы, чаще всего имеющие выделенное направление роста и называемые в англоязычной литературе «whisker» (рис. 3).

Г. К. Венер в работах [3, 4] проанализировал свои экспериментальные результаты и выявил основные закономерности конусообразования. Он показал, что:

– конусообразование инициировалось присутствием на поверхности инородных атомов, принадлежащих более тугоплавкому элементу чем материал образца;

– конусообразование происходило только при температурах выше значения $T = (0,3 - 0,4)T_{\text{плав}}$ ($T_{\text{плав}}$ – температура плавления материала образца);

– существовал период стабильного сохранения формы конусов, на протяжении которого они увеличивались в размерах, при этом вокруг них образовывались кольцевые углубления (рис. 2).

Модель, объясняющая существование периода стабильной формы и другие закономерности развития конусов, основывается на том, что ионная бомбардировка создает, благодаря распылению, конические формы, и одновременно, по-видимому, в результате внедрения атомов поверхности в приповерхностный слой, способствует развитию сжимающих напряжений на окружающей поверхности и на склонах конусов (рис. 4). В то же время вершина конуса размером $R \approx L$, где L – глубина напряженной приповерхностной зоны, остается свободной от напряжений. Поэтому по склонам конуса в вершину устанавливается диффузионный поток, компенсирующий ее распыление при определенном угле наклона склонов конуса относительно угла падения ионов. Таким образом, развитие конуса есть результат того, что, благодаря ионно-стимулированным процессам на поверхности склонов и в приповерхностных слоях, распыление его вершины происходит медленнее, чем распыление окружающей плоской поверхности. В результате, высота конуса увеличивается в процессе развития, хотя его вершина всегда находится ниже уровня первоначальной поверхности [5].

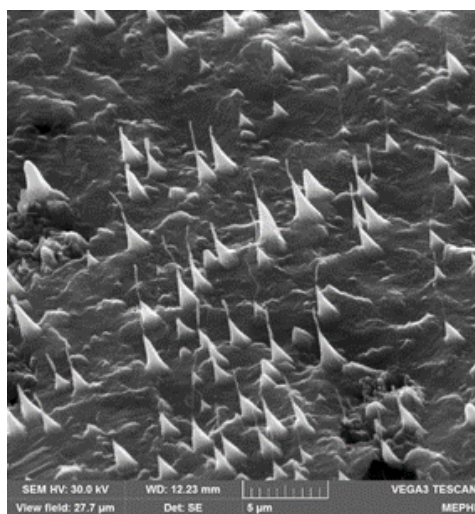


Рис. 3. Рельеф поверхности графита МПГ-8 после облучения ионами Ag^+ в присутствии потока атомов молибдена. $E_i = 700$ эВ,

$$T = 450^\circ\text{C}, \Phi_{\text{обл}} = 8 \cdot 10^{19} \text{ ион/см}^2$$

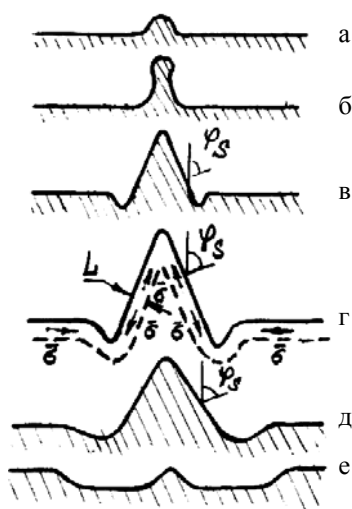


Рис. 4. Схема развития конуса [5]: а – первоначальный выступ, б – шарик на ножке, в, г – период стабилизации формы конуса и скорости его роста, д – разрушение вершины и увеличение угла наклона склонов, е – распыление и исчезновение конуса

Подобным же образом напряжения на облучаемых склонах влияют на развитие кольцевой канавки конического сечения вокруг конуса. Под их влиянием формируется поток вакансий в область дна углубления, где уровень напряжений оказывается повышенным. В результате предотвращается образование плоского дна, стабилизируется его форма и скорость роста глубины канавки. Часть материала из углубления благодаря диффузии поступает на склоны конуса. Материал поступает на склоны конуса также благодаря перенапылению со склонов канавки и с окружающих его участков плоской поверхности.

2.2. Развитие кристаллических структур (вискеров)

Кристаллы в форме длинных тонких цилиндров были названы вискерами (whisker – по-английски: кошачий ус). Чаще всего вискеры наблюдались на металлах, когда на бомбардируемой ионами поверхности присутствовали атомы по крайней мере двух различных элементов. Причем Г. К. Венер [4] показал, что вискеры образуются из материала того поверхностного компонента, который имеет меньшую температуру плавления. Обнаруживались вискеры и на поверхностях графита, диэлектриков и полупроводников (SiO_2 , InSb). Вискеры могли появляться и на моно атомной поверхности в период отжига структурных дефектов, внесенных, например, механической обработкой (рис. 5).

Кристаллы интенсивно росли в течение ограниченного времени. В период роста большинство из них сохраняло близкую к цилиндрической форму. Затем рост замедлялся и прекращался вовсе. Начинался этап трансформации формы, проходивший по-разному у различных вискероов (рис. 5). Наконец, следовало превращение вискероов в конические фигуры и их постепенное разрушение.

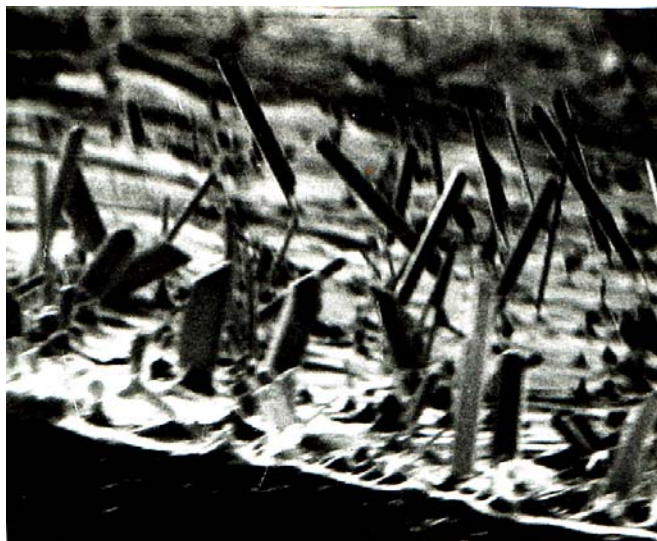


Рис. 5. Панорама покрытой вискерами грани медного образца после облучения ионами Hg^+ ($E_i = 50$ эВ, $\Phi_{\text{обл}} = 2,5 \cdot 10^{20}$ ион/см² [6]. Увеличение 1500)

Согласно одной из моделей вискер растет в результате выноса скольжением на поверхность дислокационных междоузельных петель, генерируемых источником ненасыщаемых дислокаций типа Бардина–Херинга [5] (рис. 6,а). Если такой источник расположен в зоне напряжений и соответствующим образом сориентирован относительно поверхности, то его работа, т. е. образование дислокационных петель и их скольжение из зоны напряжений на поверхность, приведет к формированию вискера. «Материал» к основанию растущего вискера поставляется диффузионным путем. Другая модель предполагает, что зарождение вискера обусловлено наличием на поверхности бугорка (выступа). В поле напряжений винтовая дислокация будет скользить вокруг бугорка, последовательно вынося на поверхность атомные ряды и формируя, таким образом, вискер (рис. 6,б).

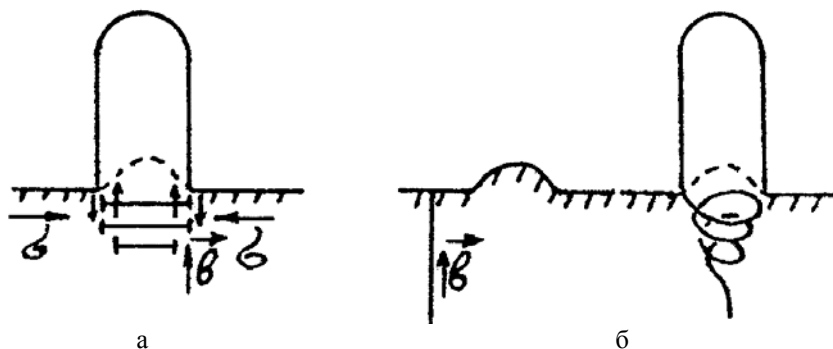


Рис. 6. Схема дислокационного роста вискеров, благодаря работе дислокационного источника Бардина–Херинга (а) и скольжению винтовой дислокации вокруг бугорка (б)

2.3. Развитие блистеров

Развитие блистеров (блистеринг) происходило при облучении металлов и диэлектриков, кристаллических и аморфных материалов чаще всего ионами гелия и изотопов водорода (рис. 7). На металлах блистеры наблюдаются при $T \approx (0,1 - 0,2)T_{\text{плав}}$. В интервале температур $0,2T_{\text{плав}} < T < 0,5T_{\text{плав}}$ блистеры определенной формы и размеров не формируются. Происходит развитие параллельных поверхности трещин и затем отделение фрагментов облученной поверхности, размеры которых часто достигают размеров в сотни квадратных микрон. Этот процесс называют шелушением (флекингом).

Образование блистеров начинается с определенной дозы облучения, называемой критической дозой Φ_{kr} [8]. Она растет с энергией ионов, а также с увеличением растворимости газа. В частности, для водорода Φ_{kr} больше, чем для гелия, соответственно $\sim 10^{17}$ и 10^{16} ион/см². Очевидно, что если за время облучения дозой Φ_{kr} распылится слой, больший, чем средняя глубина проникновения ионов R_i , то концентрация атомов газа в поверхностном слое мишени будет всегда меньше критической и блистеры не образуются. Отсюда следует условие возникновения блистеринга [8]:

$$S\Phi_{kr} < R_i N,$$

где S – коэффициент распыления; N – плотность атомов мишени.

Существует несколько теоретических описаний блистеринга [8–11]. Предполагается, что при бомбардировке газовыми ионами в приповерхностных слоях образуются макроскопические пузырьки внедренного газа за счет диффузии газа из окружающего пространства (пузырьки размерами $>10 \text{ \AA}$ действительно наблюдались экспериментально) [9, 11]. По мере их роста в приповерхностном слое развиваются нормальные поверхности сжимающие напряжения, которые в конце концов приводят к разрыву материала между пузырьками и образованию трещины (рис. 7). Слой материала над трещиной изгибается под действием напряжений, образуя блистеры.



Рис. 7. Блистеры на лейкосапфире (H^+ , $E_i = 10 \text{ кэВ}$,
 $\Phi_{\text{обл}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2$, $T = 400 \text{ К}$)

3. Появление микроскопических образований на поверхности при облучении ионными потоками высокой интенсивности

3.1. Развитие конусов и пирамид

При интенсивном ионном облучении условия и закономерности развития конусов и пирамид (рис. 9) значительно отличались от того, что отмечалось при умеренных потоках облучающих ионов.

1. Температура появления конусов и пирамид на вольфраме соответствовала температуре ($T = 480\text{--}520 \text{ К}$), при которой конусы и пирамиды развивались на меди, т. е., развивались при температуре $T \approx 0,4T_{\text{плав меди}}$. Заме-

тим, что при умеренных интенсивностях облучающего потока ионов аргона ($E_i = 400$ эВ, $j = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) конусы на вольфраме появлялись при $T = 1150 \text{ К} \approx (0,3 - 0,4)T_{\text{плав}}$.

2. Авторы работы [12] указывали, что в основаниях конуса и пирамиды, представленных на рис. 8, находятся пустые (возможно, наполненные газом) полости. Поэтому, они говорят о блистерах в форме, соответственно, пирамиды и конуса.

3. Появление выступов в форме пирамид и конусов происходило при облучении ионами с энергией (38 эВ), намного меньшей, чем при умеренных облучающих потоках.

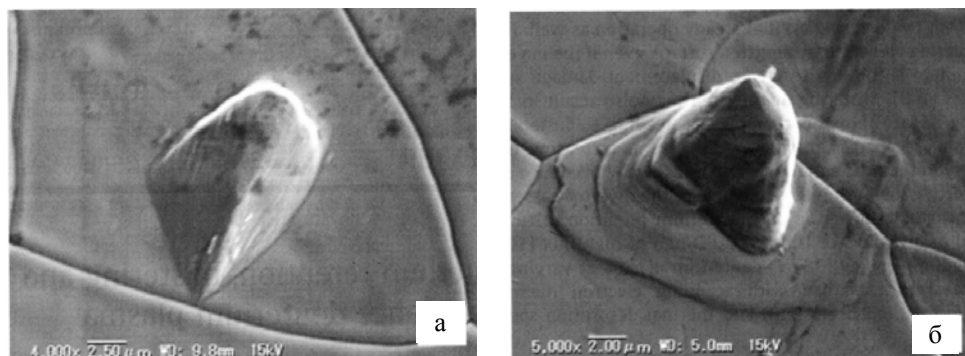


Рис. 8. Блистеры (конус и пирамида) на поверхности вольфрама, после большой дозы облучения интенсивным потоком низкоэнергетичных ионов дейтериевой плазмы ($E_i = 38$ эВ, $j = 10^{22} \text{ с}^{-1}$, $\Phi \leq 10^{27} \text{ м}^{-2}$, $T = 480 - 520 \text{ К}$) [12]: а – крышка блистера в форме пирамиды, б – крышка блистера в форме конуса

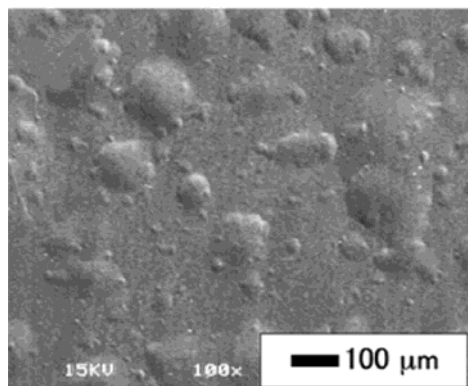
3.2. Развитие блистеров

Особенности развития блистеров и отслоение участков приповерхностного слоя – появление чешуек (блистеринг и флекинг) [12, 13] в случае высокой интенсивности облучения ионами дейтерия ($\approx 10^{22} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$), также существенно отличались от закономерностей их формирования при облучении поверхности ионными потоками умеренной интенсивности.

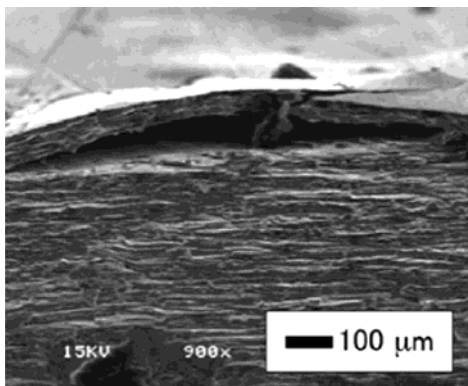
1. Толщины крышек блистеров, появившихся на вольфраме, облучаемом ионами дейтерия с энергией (90 эВ) и толщины отслоившихся чешуек (рис. 10) на несколько порядков величины превышали пробеги ионов в вольфраме (рис. 9, а, б) [13].

2. Рост блистеров и отслоение чешуек происходило, соответственно, при температурах 550 и 618 К, характерных для меди.

3. Как показали расчеты, температура, до которой могла нагреться расплавившаяся под облучение чешуйка (рис. 11), даже в случае полного отсутствия ее контакта с поверхностью, не превышала 1300–1400 К, т. е., примерно соответствовала температуре плавления меди.



а



б

Рис. 9. Блистеры на поверхности вольфрама, облученного дейтериевой плазмой ($E = 90 \text{ eV}$, $\Phi = 3,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-2}$, $T = 550 \text{ K}$) [13]

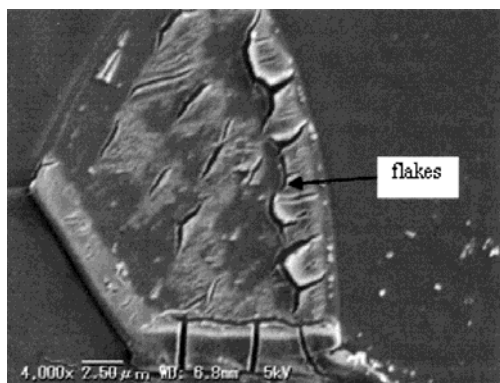


Рис. 10. Отслоившаяся чешуйка на поверхности вольфрама, облучаемого дейтериевой плазмой ($E = 38 \text{ eV}$, $j = 10^{22} \text{ s}^{-1}$, $\Phi = \Phi \leq 10^{27} \text{ m}^{-2}$, $T = 618 \text{ K}$) [12]

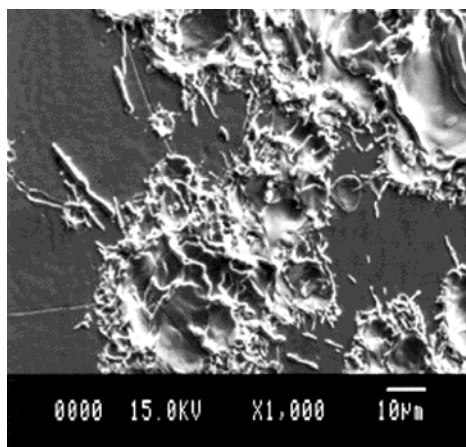


Рис. 11. Чешуйка, расплавленная плазменным облучением ($E = 38 \text{ eV}$, $j = 10^{22} \text{ s}^{-1}$, $\Phi = \Phi \leq 10^{27} \text{ m}^{-2}$, $T = 618 \text{ K}$) [12]

4. Заключительные замечания

Сравнение результатов приведенных выше экспериментов показывает, что условия и закономерности развития конусов, пирамид, блистеров при умеренной и высокой интенсивностях облучения значительно различаются. Эти различия, заставляют признать, что высокая интенсивность ионного облучения существенно изменяет параметры процессов в приповерхностных слоях, приводящих к развитию конусов и блистеров.

В этой связи отметим следующее:

– развитие напряжений в приповерхностных слоях и распыление поверхности, то есть процессы, обеспечивающие развитие конусов и пирамид, при интенсивном облучении стимулируются низкоэнергетическими ионными потоками, не способными привести к смещению атомов вольфрама из узлов кристаллической решетки и к удалению их с поверхности при умеренных потоках облучения;

– диффузия атомов вольфрама, еще один процесс, участвующий в развитии конусов и пирамид, стимулируется при интенсивном облучении также при намного меньших температурах;

– образование блистеров, по-видимому, на границе кристаллических зерен, на глубине, на несколько порядков величины, превышающей пробеги ионов дейтерия в вольфраме, также может является следствием ускоренной диффузии атомов дейтерия в вольфраме в процессе интенсивного облучения.

Развитие в вольфраме перечисленных выше процессов и появление конусов, пирамид, блистеров при температурах, характерных для меди, указывает на то, что интенсивное ионное облучение приводит к ослаблению межатомных связей и, соответственно, к понижению температуры плавления приповерхностных слоев, толщина которых намного превышают пределы внедрения ионов. Причиной этого, по-видимому, является «пересыщение» изотопами водорода приповерхностных слоев при интенсивных потоках облучающих ионов.

Суммирую все вышесказанное, приходится признать, что насыщенный внедренными атомами водорода приповерхностный слой с ослабленными межатомными связями трансформируется в материал со специфическими свойствами. К «новым свойствам», которые уже наблюдали и которые ожидаются, относятся, по крайней мере, следующие:

– высокий уровень пластичности (супер пластичность приповерхностного слоя вольфрама, облучаемого интенсивным потоком ионов дейтерия отмечали авторы работы [12]);

– понижение температуры плавления (понижение температуры плавления вольфрама, облучаемого интенсивным ионным потоком подтверждается результатом расчета температуры плавления (618 K) чешуйки вольфрама, лежащей на поверхности, облучаемой интенсивным потоком ионов дейтерия [12]);

– уменьшение порога распыления (значительная скорость распыления вольфрама интенсивными потоками ионов дейтерия с энергией ниже порога распыления (5 эВ) отмечалось в работе [14]);

– уменьшение теплопроводности (предполагается);

– уменьшение поверхностной энергии (предполагается);

– уменьшение электрической проводимости (предполагается).

Список литературы

1. Gvosdover R. S., Efremkova V. M., Sheljakin L. B., Yurasova V. E. Formation of cones during sputtering // *Rad. Eff.*, 27, 1976, p. 237–243.
2. Auciello O., Kelly R., Iricibar R. New insight into the development of pyramidal structures on bombarded copper surfaces // *Rad. Eff.*, 46, 1980, p. 105–109.
3. Wehner G. K. // Report NASA CR-159549, 1979.
4. Wehner G. K. Cone formation as a result of whisker growth on ion bombardment metal surface // *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(4), 1985, p. 1821–1835.
5. Беграмбеков Л. Б., Захаров А. М., Пустобаев А. А., Тельковский В. Г. Развитие вискеро- и конусов на бомбардируемой ионами поверхности // *ФизХОМ.*, № 5, (1989), с. 26–33.
6. Беграмбеков Л. Б. Монокристаллические новообразования на поверхности твердых тел при корпускулярном облучении // *Поверхность*, № 6, 1986, с. 125–128.
7. Begrambekov L. B., Zakharov A. M. Sputtering of metal alloys at elevated temperatures // *Nucl. Instr. & Meth.*, B 90, 1994, p. 477–481.
8. Мартыненко Ю. В. Теория блистеринга // Препринт ИАЭ-3145, ИАЭ им. И. В. Курчатова, М., 1979.
9. Roth Y., Behrisch R., Scherzer B. M. V. // *J. Nucl. Mater.*, 1974, vol. 56, p. 365–376.
10. Девятко Ю. Н., Маклецов А. А., Рогожкин С. В., Тронин В. Н. Неравновесные точечные дефекты и фазовые переходы в облучаемых металлах // Препринт МИФИ-035. М.: МИФИ, 1986. 32 с.
11. Wilson W. D., Bisson C. L. // *Rad. Eff.* 1973, vol. 19, p. 53.
12. Shu W. M., Nakamichi M., Alimov V. Kh. et al. Deuterium retention, blistering and local melting at tungsten exposed to high-fluence deuterium plasma // *J. of Nucl. Mater.*, 390–391, 2009, p. 1017–1021.
13. Ohno N., Kajita S., Nishijima Dai, Takamura S. Surface modification at tungsten and tungsten coated graphite due to low energy and high fluence plasma and laser pulse irradiation // *J. of Nucl. Mater.*, 363–365, 2007, p. 1153–1159.
14. Guseva M. I., Gureev V. M., Kolbasov B. N., Korshunov C. N., Martynenko Yu. V., Petrov V. B., Khripunov B. I. // *Letters in J. of Experimental and Theoretical Physics*, 77/7, 2003, p. 430.

Features of surface phenomena induced by ion irradiation of moderate and high intensity

L. B. Begrambekov, A. M. Zakharov

National Research Nuclear University MEPhI,
Moscow, Russian Federation

The article presents earlier and new studies on the formation and development of microscopic formations on the surfaces of metals and alloys under the influence of ion irradiation. A comparison of the conditions for their appearance and development at various intensities of ion irradiation is made. The mechanisms of their appearance and development during moderate-intensity ion irradiation are discussed, and the possible conditions and reasons for their formation with high-intensity ion irradiation and high-power ion irradiation are considered.

УДК 544.18

Квантово-химическое моделирование взаимодействия атомов радиогенного гелия с гидридообразующими материалами

**В. Ю. Королев, Е. В. Гусарова, А. А. Селезнев,
А. В. Стеньгач**

Государственная корпорация по атомной энергии «РОСАТОМ»
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
E-mail: sel@dep19.vniief.ru, тел. 8(83130) 2-34-61, факс: 8(83130) 2-57-35

В докладе представлены результаты $ab-initio$ и $ab-initio$ молекулярно-динамического моделирования взаимодействия атомов радиогенного гелия с тритидом титана. Определены диффузионные барьеры для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана. Проведен $ab-initio$ молекулярно-динамический расчет набухания кристаллической решетки тритида титана при наработке в ней радиогенного гелия.

Введение

Экспериментальные исследования влияния гелия на характеристики конструкционных материалов затруднены необходимостью проведения дорогостоящих и потенциально опасных работ. Еще большим препятствием для проведения экспериментов является необходимость насыщать тритием и закладывать на длительное хранение исследуемые образцы для наработки в них радиогенного гелия. Совокупность этих факторов приводит к тому, что экспериментальные исследования влияния гелия на свойства конструкционных материалов растягиваются на годы. Ситуация стала изменяться в лучшую сторону в последнее десятилетие, отличающееся бурным развитием вычислительной техники. Благодаря современным многоядерным процессорам и супер-ЭВМ на их основе стало возможным исследование свойств материалов на микроуровне с помощью $ab-initio$ методов и молекулярной динамики. Наличие такого инновационного инструментария сделало возможным выполнение данной работы, которая заключается в исследовании расчетными методами взаимодействия радиогенного гелия с конструкционными материалами.

Для моделирования выхода атомов гелия из кристаллических решеток тритида титана необходимо иметь данные о диффузионных барьерах атома ^3He в кристаллической решетке исследуемого тритида. Среди работ, находящихся в открытом доступе, особый интерес привлекла работа [1]. В данной работе на основе теории функционала плотности с плосковолновыми базисными наборами исследованы пути миграции радиогенного гелия в кристаллической решетке тритида титана [1]. В качестве метода исследования был выбран *CI-NEB* (*Climbing Image Nudged Elastic Band*) метод поиска переходного состояния [2], в котором отыскивается минимальный по энергии путь миграции исследуемой системы в конечное состояние. Таким образом, по результатам *CI-NEB* расчетов были получены диффузионные барьеры для миграции атома ^3He между тетра- и окта- порами кристаллической решеток тритида титана. Результаты, опубликованные в работе [1], привлекли особое внимание ввиду достаточно низкого (0,81 эВ) диффузионного барьера для миграции ^3He в кристаллической решетке тритида титана между соседними тетра-порами. С учетом этого факта, коллективом авторов данной работы было принято решение повторить в аналогичной [1] постановке расчет диффузионных барьеров атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана с целью верификации данных.

1. Кристаллическая структура тритида титана

Стехиометрический тритид титана обладает ГЦК-решеткой с пространственной симметрией $225 \text{ Fm}\bar{3}\text{m}$ [3]. В стехиометрическом тритиде титана (TiT_2) атомы титания располагаются в тетра-порах (рис. 1).

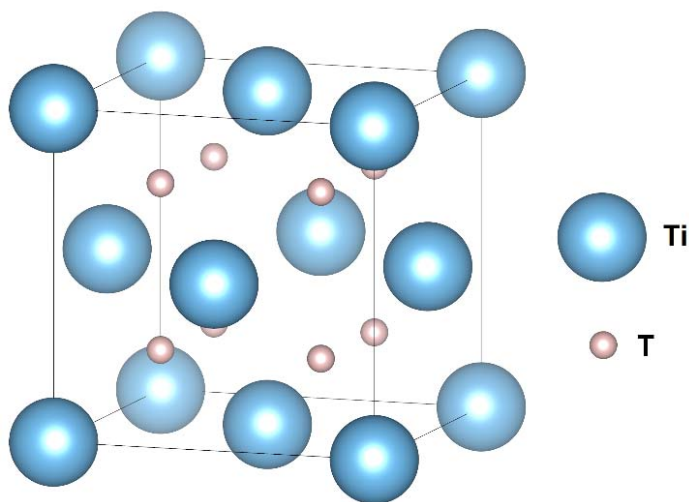


Рис. 1. Кристаллическая структура тритида титана

На практике получение полностью изотропной кристаллической решетки гидридов стехиометрических составов неосуществимо. Тем не менее, на определенной части макроразмерного образца изотропия кристаллической решетки присутствует. Авторами работы [4] сделаны попытки определения периода кристаллической решетки стехиометрического состава тритида титана, который по заявлениям авторов составляет $4,440 \text{ \AA}$. Полученное значение хорошо совпадает с расчетным значением $4,424 \text{ \AA}$ [1]. Этот факт позволяет сделать предположение, что методики, используемые для расчетов, позволяют получать результаты максимально приближенные к экспериментальным данным. В данной работе на начальном этапе проводилась верификация используемых методов расчета путем воспроизведения периода кристаллической решетки для тритида титана. Ввиду аналогичной работе [1] постановке задачи и используемых методов, определенный в ходе наших расчетов период кристаллической решетки стехиометрического тритида титана совпадает с периодом, опубликованным в работе [1] ($4,424 \text{ \AA}$).

2. Постановка задачи для CI-NEB расчетов.

Результаты расчетов

На начальном этапе проводилась верификация используемых авторами [1] методов расчета, а именно проверка используемого метода (*PAW – projector augmented wave*) [5], базисного набора, сетки для сэмплирования зоны Бриллюэна и т. д. Как отмечалось выше, использование данного метода позволяет получать результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

После проведения верификации методов расчета на элементарной ячейке тритида титана проводились расчеты по определению диффузионных барьеров для атома ^3He в кристаллической решетке TiTi_2 . Для этого были увеличены размеры супер-ячеек. Для расчетов была подготовлена супер-ячейка с периодикой $2 \times 2 \times 1$ для тритида титана аналогичная той, что использовалась авторами работы [1]. В качестве метода сэмплирования зоны Бриллюэна использовался метод *Monkhorst-Pack* [6] с сеткой $4 \times 4 \times 4$. В дальнейшем супер-ячейка подготавливалась для проведения *CI-NEB* расчета. Для этого в ней создавалась вакансия по тритию, т. е. атом трития заменялся на атом радиогенного гелия в тетра- или окта-поре, а также проводилась процедура перераспределения зарядов для созданных конфигураций. После проведения всех процедур осуществлялся непосредственно *CI-NEB* расчет. *CI-NEB* – это метод поиска переходного состояния и путей реакции с минимальной энергией по заданной траектории. Данный метод позволяет исследовать диффузию в твердом теле между различными положениями в кристаллической решетке (между различными тетра- и окта-порами). В ходе проведения *CI-NEB* расчета были определены диффузионные барьеры для путей миграции атома ^3He между различными тетра- и окта-порами для кристаллической решетки тритида титана. Схема путей миграции атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана, используемая при расчетах, представлена на рис. 2.

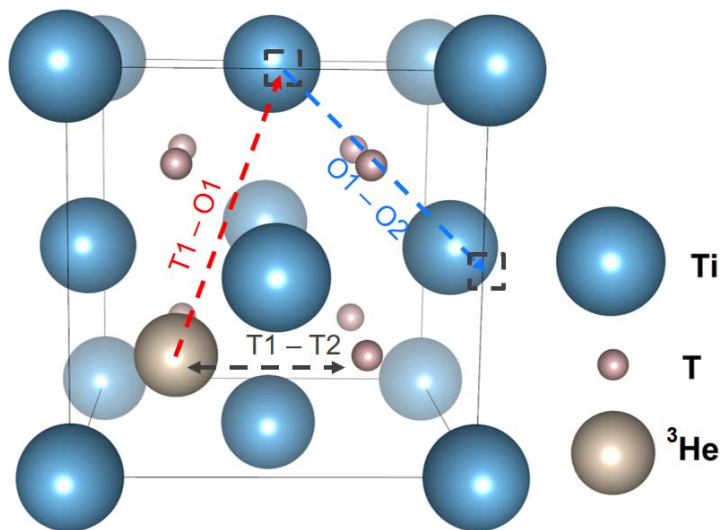


Рис. 2. Схема исследуемых путей миграции атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана: T1, T2 – тетра-поры; O1, O2 – окта-поры

Полученные в ходе CI-NEB расчета диффузионные барьеры атома ^3He представлены на рис. 3.

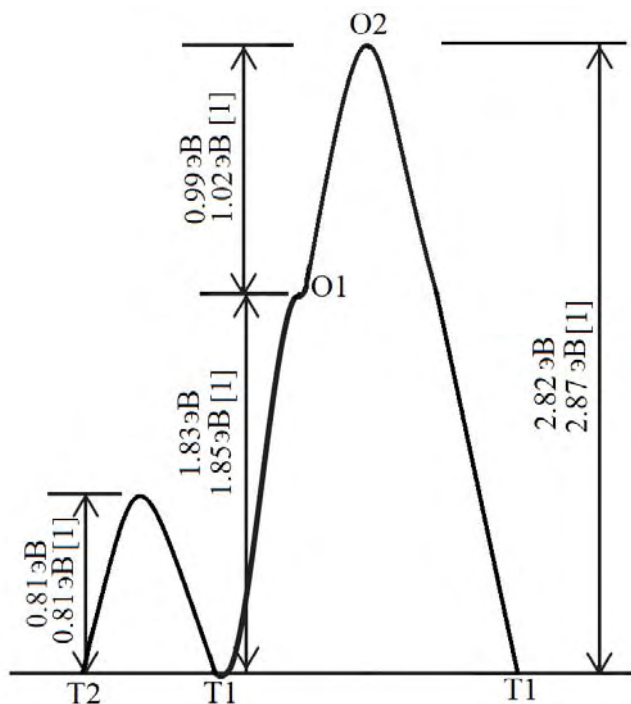


Рис. 3. Определенные в ходе CI-NEB расчета диффузионные барьеры для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана: T1, T2 – тетра-поры; O1, O2 – окта-поры

Как видно из рис. 3, результаты, полученные в ходе наших расчетов, хорошо согласуются с данными, полученными в работе [1]. Наименьшим диффузионным барьером обладает синхронный обменный переход между тетрапорами (T1-T2), он составляет 0.81 эВ. В то время как наибольшим энергетическим барьером обладает переход из тетра- в окто- пору (1.83 эВ). Этот факт свидетельствует о том, что при наличии вакансии по тритию атом ^3He будет занимать тетра-пору. Атом ^3He обладает существенно большим, по сравнению с атомом трития, радиусом, следовательно, интуитивно его расположение предсказывалось в окта-поре, где существенно больше места. Однако результаты расчетов показали, что это предположение не подтверждается.

3. *Ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование поведения атома ^3He в тритиде титана

В ходе *CI-NEB* расчета диффузионных барьеров для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана были получены результаты (рис. 3), противоречащие интуитивному, построенному на наблюдениях за макроскопическими объектами, представлению о том, где (в тетра- или окто-поре) должен располагаться атом ^3He в тритиде титана. С целью уточнения полученных результатов, было принято решение провести *ab-initio* МД-моделирование поведения атома ^3He в решетке тритида титана. В качестве метода расчета использовался метод *ab-initio* молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера [7]. Суть данного метода заключается в том, что для описания движения атомов в молекулярно-динамическом ансамбле используются методы классической механики, основанные на втором законе Ньютона, а силы, действующие на атомы в ансамбле, вычисляются с помощью *ab-initio* методов.

Для проведения расчетов была подготовлена ячейка тритида титана, в которую был помещен атом ^3He в центр окта-поры, т. е. в положение, которое, согласно предыдущим расчетам *CI-NEB* методом, было определено как энергетически заведомо невыгодное. В то же время, согласно интуитивным представлениям, именно там и должен находиться атом ^3He , обладающий большим радиусом атома. В ячейке также была искусственно создана вакансия по тритию (в тетра-поре). После того как ячейка была подготовлена, методом Борна-Оппенгеймера было проведено *ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование в изобарно-изотермическом ансамбле (*NPT*) с использованием термостата Ланжевена [8] и баростата Парринелло-Раммана [9] при условиях $T = 300$ К и $P = 10^5$ Па. Таким образом, выполнялась релаксация ячейки на нормальные условия. Начальное и конечное состояния ячейки тритида титана представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Как видно из рис. 4 и 5, атом ^3He вышел из окта-поры в тетра-пору кристаллической решетки тритида титана, т. е. на место вакансии по тритию. Таким образом, данные, полученные в ходе *CI-NEB* расчетов, подтверждаются *ab-initio* молекулярно-динамическим моделированием. Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение, что атом радиогенного гелия в тритиде титана при наличии вакансии по тритию будет занимать вакантную тетра-пору.

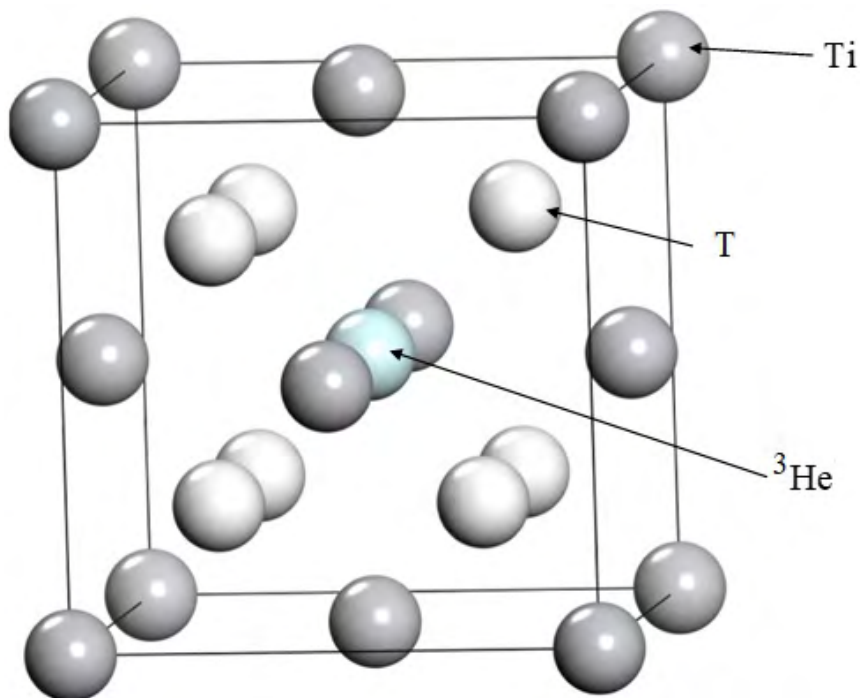


Рис. 4. Начальная конфигурация ячейки тритида титана (нерелаксированное)

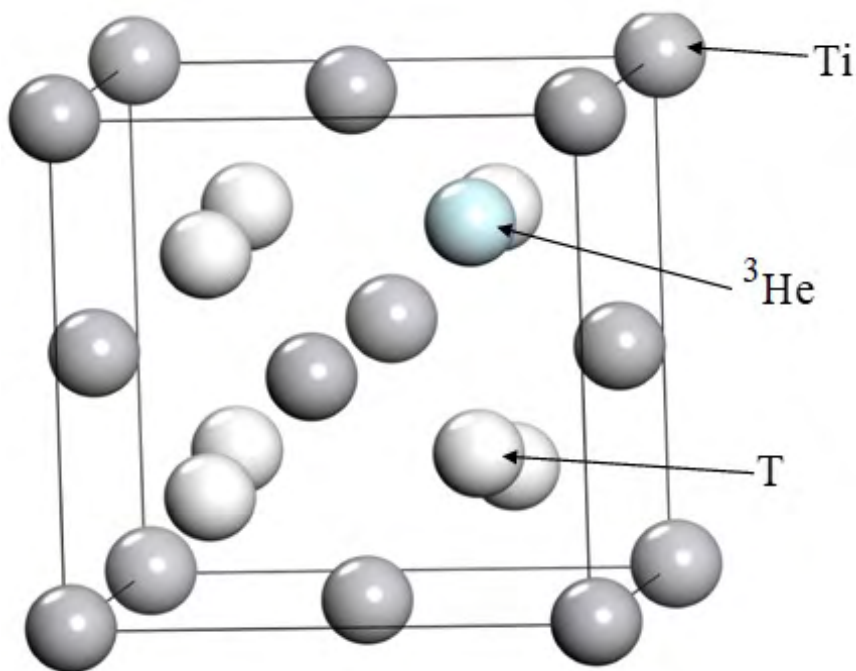


Рис. 5. Конечная конфигурация ячейки тритида титана (ячейка релаксирована на условия $T = 300$ К и $P = 10^5$ Па)

4. *Ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование набухания кристаллической решетки тритида титана при накоплении в ней радиогенного гелия

Для исследования процесса набухания кристаллической решетки тритида титана при накоплении в ней радиогенного гелия также использовался метод *ab-initio* молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Постановка задачи практически идентична, описанной в разделе 3. Основное различие заключается в том, что для расчетов требуется большая супер-ячейка, в которую помещается большее число атомов ^3He . Подготовленные ячейки также статистически приводятся к условиям $T = 300 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$. После релаксации ячейки проводилось вычисление изменения объема для различного количества образовавшегося ^3He . Результаты, полученные в ходе *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования, были сопоставлены с известными экспериментальными данными и представлены на рис. 6.

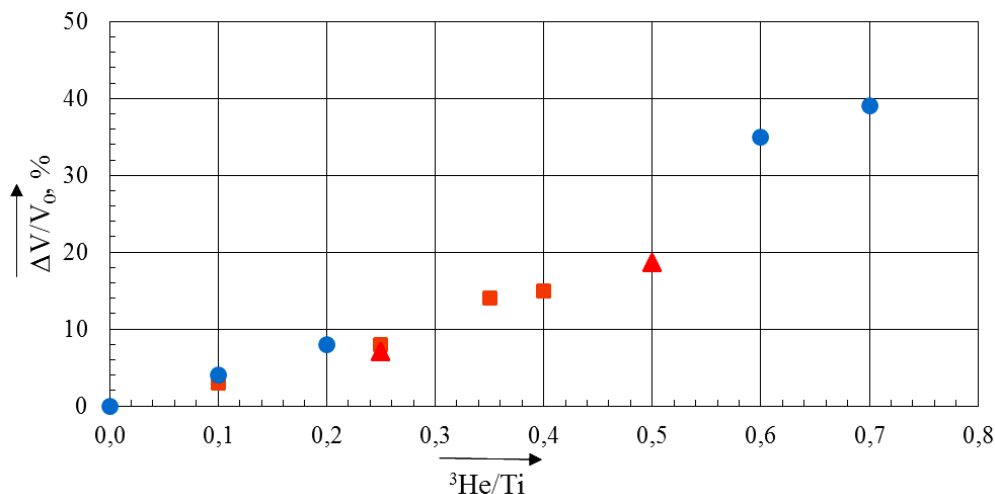


Рис. 6. Сопоставление результатов, полученных в ходе *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования изменения объема кристаллической решетки тритида титана в зависимости от количества образовавшегося ^3He , с известными экспериментальными результатами: ■ — экспериментальные значения, полученные при исследовании на тонких пленках тритида титана [10], ● — экспериментальные значения, полученные на порошках тритида титана [11], ▲ — результаты, полученные в ходе наших расчетов

Как видно из рис. 6, результаты по относительному увеличению объема кристаллической решетки тритида титана, полученные в ходе нашего *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования, достаточно хорошо сходятся с результатами, полученными экспериментально на тонких пленках тритида титана [10]. Несколько хуже сходимость результатов, полученных в нашей работе, с экспериментальными значениями, полученными в работе [11] при исследовании порошка тритида титана. Особый интерес вызывают точки,

в которых отношение количества атомов ^3He к атомам титана более 0,5. Как известно из экспериментальной работы [10], при данном атомном отношении происходит разрыв структуры кристаллической решетки и выход атомов ^3He из металла. Исследование для соотношения атомного отношения $^3\text{He}/\text{Ti} > 0,5$ требуют значительного увеличения размеров супер-ячейки и, как следствие, существенного увеличения времени расчетов.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующее заключение:

1. С помощью *ab-initio* методов проведено моделирование процесса диффузии атомов ^3He в кристаллических решетках тритида титана, определены соответствующие диффузионные энергетические барьеры. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными работы [1].

2. С помощью *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования подтверждено преимущественное заполнение атомами ^3He тетра-пор в кристаллической решетке тритида титана при наличии в ней вакансии по тритию.

3. Проведен расчет объема кристаллической решетки тритида титана в зависимости от количества образовавшегося в ней радиогенного гелия. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Список литературы

1. Fan-Xin Meng., Chen Ming et al. Predicting the growth rate of helium bubbles in metal tritide // arXiv:1312.0771 [cond-mat.mtrl-sci].
2. Henkelman G., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, J. Chem. Phys. 113, 9901–9904 (2000).
3. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. Металлургия, 1986. С. 128.
4. Fernandez J. F., Cuevas F., Sanchez C., Alloy J. Compd. 205, 303–309 (1994).
5. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
6. Monkhorst, H. J., Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations – a reply. Phys. Rev. B, 16, 1748–1749 (1977).
7. Helgaker T., Uggerud E., Jensen H. J. A. Chem. Phys. Lett., 173, 145 (1990).
8. Grest, G. S., Kremer, K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. Phys. Rev. A, 33, 3628–3631 (1986).
9. Parrinello, M.; Rahman, A. J. Phys. (Paris), C6, 511 (1981).

10. Beavis J. C., Miglonico C. J. Structural behavior of metal tritide films // J. Less – Common Metals, 1972, 27, 201–211.
11. Веденеев А. И., Голубков А. Н., Артемов Л. В., Глаголев М. В., Стеньгач А. В., Гаврилов П. И., Сорокин В. П., Бережко П. Г. // Изменение свойств тритида-дейтерида титана под воздействием β -распада трития: препринт. РФЯЦ-ВНИИЭФ, 68-98ю – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1998. 36 с.

Quantum-chemical modeling of radiogenic helium behavior in hydrogenated materials

V. Yu. Korolev, E. V. Gusarova, A. A. Selezenev, A. V. Stengach

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF),
Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia

In our work the results of ab-initio quantum-chemical and ab-initio molecular dynamic modeling of atoms interaction of radiogenic helium with titanium tritide are provided. Diffusion barriers of atom ^3He in a crystal lattice of a titanium tritide also have been calculated within ab-initio methods. Ab-initio molecular dynamic calculation of titanium tritide crystal lattice swelling induced by radiogenic helium formation is carried out.

УДК 538.945.01

Корреляционные эффекты в диффузии через системы, испытывающие фазовый переход 2 рода

И. В. Соколовский¹, А. Ю. Зюзин², С. А. Ктиторov^{1,2}

¹Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия
Moya_elektronnka@mail.ru

Инжекция подвижных дефектов, в частности водорода, в вещества, испытывающие фазовый переход второго рода, сопровождается возникновением корреляционных эффектов, влияющих на взаимодействие между этими дефектами. К числу актуальных физических систем можно отнести высокотемпературные сверхпроводники, ферромагнетики, сегнетоэлектрики, мультиферроики. В данной работе рассмотрен сверхпроводник, в котором подвижные примеси локально сдвигают температуру сверхпроводящего перехода. Показано, что взаимодействие Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) в окрестности примеси может отличаться как величиной, так и знаком от своего объемного значения. При рассмотрении водорода в качестве примеси было определено, что такая подсистема локально увеличивает эффективное притяжение между электронами, что в конечном итоге изменяет значение температуры сверхпроводящего перехода. Кроме того, используя теорию Гинзбурга–Ландау, было показано, что примеси имеют тенденцию притягиваться друг к другу независимо от того, в какую сторону они сдвигают критическую температуру. Наконец, при рассмотрении примеси вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл были получены 3 характерных распределения для примесей с различным значением константы электрон-электронного взаимодействия.

Введение

С момента открытия сверхпроводимости в 1911 году голландским физиком Х. Камерлинг–Оннесом прошло более ста лет. На протяжении нескольких десятилетий веществом, обладающим наивысшей температурой сверхпроводящего перехода, считалось соединение Nb_3Ge , для которого $T_C = 23,9 \text{ К}$. В связи с таким малым значением критической температуры практическое применение сверхпроводников оставалось ограниченным, так как для использования устройств на их основе требовалось охлаждение с использованием жидкого гелия, что невыгодно с экономической точки зрения.

Прорыв наступил в 1986 году, когда К. А. Мюллер и Дж. Беднорц получили соединение на основе лантана, бария, меди и кислорода, обладающее критической температурой $T_C = 30 \text{ К}$ [1], что вызвало повышенный интерес экспериментаторов к оксидным керамикам. В 1987 году У. Маокунь и П. Чжу достигли значения $T_C = 93 \text{ К}$ для оксида иттрия-бария-меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) [2]. Это открытие стало очень важным для практического применения сверхпроводников, так как критическая температура YBCO превышает температуру кипения азота при атмосферном давлении (77,4 К), что позволяет использовать охлаждение с помощью жидкого азота, а не гелия.

Все сверхпроводники, обладающие критической температурой выше точки кипения азота, принято называть высокотемпературными (ВТСП). Наивысшей на сегодняшний день критической температурой, равной 135 К, при нормальном давлении обладает соединение $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, которое было получено группой ученых из России, Франции и США в 1993 году [3]. Также стоит отметить, что недавно в журнале «Nature» была опубликована статья, в которой сообщается о достижении температуры сверхпроводящего перехода в 250 К у гидрида лантана LaH_{10} , однако для этого пришлось приложить давление порядка 170 ГПа [4].

Так как современные высокотемпературные сверхпроводники обладают критической температурой выше 100 К, то можно ожидать, что примеси в них образуют относительно подвижную подсистему благодаря термоактивированной прыжковой диффузии, в которой подвижность легких примесей увеличивается при переходе в сверхпроводящее состояние за счет модификации электронного спектра [5]. С другой стороны, можно предположить, что сами примеси влияют на электронный спектр. В этом случае при их движении возможно образование областей с различными критическими температурами. То есть будут возникать неоднородные сверхпроводящие состояния.

При этом важно отметить, что для низкотемпературных сверхпроводников такой вопрос ставить нельзя вследствие того, что термоактивированные прыжки примесей в сверхпроводящем состоянии практически запрещены.

Оптимальная концентрация подвижных примесей

Присутствие подвижной подсистемы локально модифицирует физические свойства сверхпроводника, в частности, критическую температуру. Воз-

никает вопрос: какое влияние на пространственное распределение подвижной подсистемы оказывает локальное изменение критической температуры?

Рассмотрим энергию конденсации сверхпроводника объема V , т. е. энергию, равную разности свободных энергий Гиббса нормального и сверхпроводящего состояний. В приближении среднего поля в модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) при условии малости температуры по сравнению с величиной сверхпроводящей щели энергия конденсации определяется следующим выражением [6]:

$$E_C = -\frac{\nu V}{2} |\Delta|^2 \equiv -\varepsilon_C V e^{-2/\nu\lambda}, \quad (1)$$

где ν – плотность электронных состояний на уровне Ферми; Δ – величина энергетической щели; λ – константа электрон-электронного БКШ взаимодействия; ε_C – коэффициент величиной порядка энергии Дебая. Заметим, что второе равенство в (1) справедливо при низких температурах.

Инжектируем теперь в объем $V_0 \ll V$ сверхпроводника N частиц. Предполагается, что эти частицы изменяют экспоненту в (1) путем усиления или ослабления притяжения между электронами

$$\lambda \rightarrow \lambda + C\alpha, \quad (2)$$

где $C = N/V_0$ – концентрация инжектированных частиц; α – константа.

Энергия конденсации такой системы равна

$$E_C = -\varepsilon_C \left[(V - V_0) e^{-2/\nu\lambda} + V_0 e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} \right]. \quad (3)$$

Отсюда для изменения энергии конденсации в результате инжекции N частиц получаем

$$\delta E_C = -\varepsilon_C V_0 \left[e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} - e^{-2/\nu\lambda} \right] \sim -C^{-1} \left[e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} - e^{-2/\nu\lambda} \right]. \quad (4)$$

Схематически зависимость δE_C от концентрации инжектированных частиц представлена на рис. 1.

При инжектировании частиц в сверхпроводник возможны две характерные ситуации, при которых примеси локально либо увеличивают ($\alpha C/\lambda > 0$), либо уменьшают ($\alpha C/\lambda < 0$) константу взаимодействия. В обоих случаях система имеет выигрыш энергии конденсации при увеличении концентрации, что означает, что инжектированные частицы предпочитают более плотное состояние. При данном числе частиц увеличение концентрации означает уменьшение объема, занимаемого инжектированными частицами.

Стоит отметить, что представленный подход не может быть использован для систем с высокой концентрацией примеси $|\alpha C| \approx |\lambda|$, когда выражение (4) должно быть скорректировано. Однако, так как при $C \rightarrow 0$ выражение (4) в обоих случаях имеет конечное значение, а при $C \rightarrow \infty$ оно стремится к нулю, то существует некоторое оптимальное значение концентрации, соответствующее минимуму энергии конденсации.

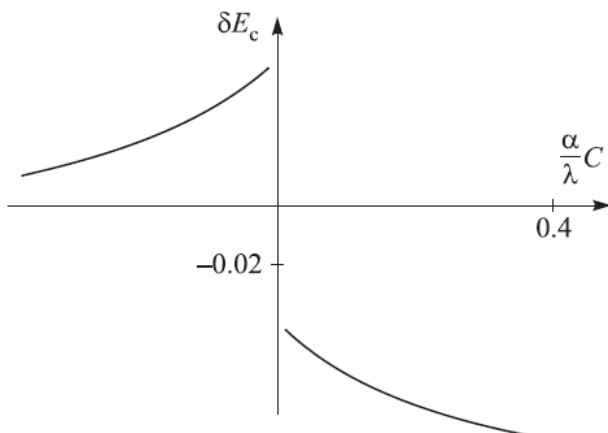


Рис. 1. Зависимость δE_c от концентрации инжектированных частиц при $\lambda v = 0.4$

Сам факт притяжения между инжектированными частицами, локально изменяющими критическую температуру, может быть подтвержден в рамках теории Гинзбурга–Ландау. Запишем для этого выражение для полной свободной энергии сверхпроводника в отсутствии магнитного поля:

$$F = F_n + \int d\mathbf{r} \left(D |\nabla \Psi(\mathbf{r})|^2 + a(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2} |\Psi(\mathbf{r})|^4 \right), \quad (5)$$

где F_n – свободная энергия нормального состояния; $D = \hbar^2/4m$; $\hbar$ – приведенная постоянная Планка; m – масса электрона; Ψ – параметр порядка; $a = (T - T_c)\beta$, $\beta < 0$; b – зависящий только от плотности вещества коэффициент.

Здесь мы предполагаем, что из-за примесей, влияющих на критическую температуру, коэффициент $a(\mathbf{r})$ имеет поправку $a(\mathbf{r}) = a_0 + \delta a(\mathbf{r})$, которая зависит от координаты. В то время как в однородном сверхпроводнике $a(\mathbf{r}) = a_0 < 0$, в окрестности примеси, уменьшающей T_c , может возникнуть ситуация, при которой $a(\mathbf{r}) > 0$.

Рассчитанный второй порядок по $\delta a(\mathbf{r})$ к величине свободной энергии имеет вид

$$\delta F = -|\Psi_0|^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \delta a(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta a(\mathbf{r}_2), \quad (6)$$

где $|\Psi_0|^2$ – плотность куперовских пар; $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ – функция Грина, которая удовлетворяет уравнению

$$(-D\Delta - 4a_0)G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (7)$$

В выражении (7) $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ – дельта-функция.

Из уравнения (6) получим выражение для энергии взаимодействия между двумя одинаковыми примесями, расположенными в точках $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ соответственно, в областях, меньших, чем корреляционная длина:

$$\delta F(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = -|\Psi_0|^2 \left(\int d\mathbf{r} \delta a(\mathbf{r}) \right)^2 G(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2). \quad (8)$$

Отсюда следует, что примеси, для которых $\delta a(\mathbf{r}_{1,2})$ имеют одинаковый знак, притягиваются друг к другу.

Пространственное распределение энергии примесей вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл

Рассмотрим распределение подвижных примесей вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл. Для этого запишем гамильтониан в модели БКШ:

$$H_{BCS} = \int d\mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Здесь мы ввели пространственно зависимую константу взаимодействия, так как в окрестности дефекта возможна модификация фононного спектра и кулоновского взаимодействия электронов. Пусть λ_0 – это объемная константа взаимодействия, тогда вблизи примеси имеем $\lambda(\mathbf{r}) - \lambda_0 \neq 0$. Данное неравенство определяет БКШ радиус примеси.

Пусть примесь помещена в точку $\mathbf{R}$. Предположим для простоты, что радиус примеси имеет порядок длины волны де Бройля. Поправка к энергии благодаря наличию этой примеси определяется следующим образом:

$$\delta F(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{R})|^2 = \int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}) \left| T \sum_{\omega_n} F(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega_n) \right|^2, \quad (10)$$

где $\Psi(\mathbf{R})$ – модуль локального значения волновой функции куперовской пары; $F(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega_n)$ – аномальная компонента функции Грина сверхпроводника; $\omega_n = (2n+1)\pi kT/\hbar$ – мацубаровская частота; k – постоянная Больцмана.

Чтобы получить поправку к свободной энергии, необходимо определить аномальную компоненту функции Грина путем решения системы уравнений:

$$\begin{pmatrix} i\omega_n + \varepsilon_f + \frac{\nabla^2}{2m} & \Delta(\mathbf{r}, T) \\ \Delta^*(\mathbf{r}, T) & i\omega_n - \varepsilon_f - \frac{\nabla^2}{2m} \end{pmatrix} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (11)$$

где $\Delta(\mathbf{r}, T)$ – ступенчатая функция, равная нулю в области нормального металла и константы $\Delta(T)$ в сверхпроводнике.

В нормальной области сверхпроводящие корреляции возникают благодаря эффекту близости. Для температуры $T \sim |\Delta(T)|$ на расстоянии от границы $R \leq \hbar v_f / kT$, где v_f – фермиевская скорость, энергия оценивается как

$$\delta F(\mathbf{R}) \sim \left\{ v \Delta(T) \ln \left| RT / v v_f \right| \right\}^2 \int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}). \quad (12)$$

На больших расстояниях энергия уменьшается экспоненциально.

Стоит отметить, что если $\int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}) \sim \varepsilon_f / p_f^3$, где ε_f и p_f есть соответственно энергия и импульс Ферми, то имеем

$$\delta F(\mathbf{R}) \sim \Delta^2(T) / \varepsilon_f. \quad (13)$$

Рассмотрим теперь возможные реализации энергетического профиля. Предположим, что λ_0 равно нулю в нормальном металле и принимает конечные значения в сверхпроводнике. Следовательно, сам фактор $\int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r})$ зависит от расстояния до границы сверхпроводник – нормальный металл.

Учитывая это обстоятельство, рассмотрим три основных случая для значения константы взаимодействия на примеси, а именно, отталкивание, слабое и сильное притяжение (относительно значения в объеме). Соответствующие профили энергии схематично показаны на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что примесь с отрицательной константой взаимодействия (кривая 1) имеет тенденцию к отталкиванию от границы в область нормального металла, где свободная энергия меньше. Для примеси с относительно слабым притяжением (кривая 2) существует минимум свободной энергии в области границы сверхпроводник–нормальный металл. Наконец, для примеси с сильным притяжением между электронами (кривая 3) энергетически выгодно перемещаться в объемную часть сверхпроводника.

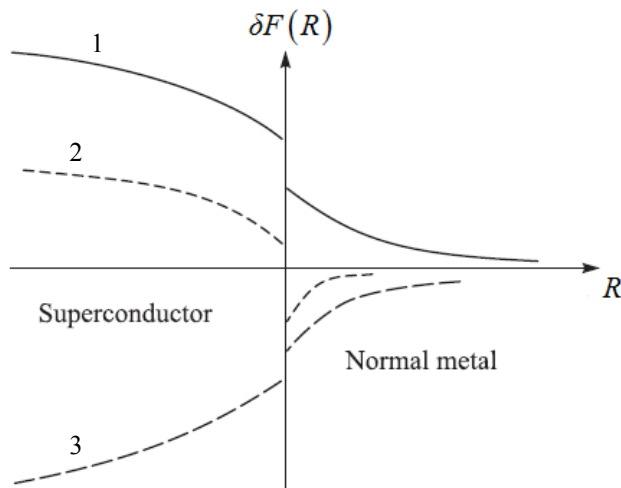


Рис. 2. Профили энергии для примесей с различными значениями БКШ взаимодействия: 1 – отталкивание, 2 – слабое притяжение, 3 – сильное притяжение

Обсуждение результатов

Обсудим энергетический профиль вблизи сверхпроводящего вихря. Вихри возникают в сверхпроводниках второго рода при внешнем магнитном поле, значение которого лежит в диапазоне между первым H_{c1} и H_{c2} вторым критическими полями, и представляют собой сверхпроводящие токи, циркулирующие вокруг несверхпроводящего ядра размером порядка длины когерентности ξ . Вихри характеризуются сильной зависимостью сверхпроводящего параметра порядка Ψ от расстояния: в центре вихря параметр порядка равен нулю и плавно возрастает до равновесного значения в отсутствии магнитного поля на расстоянии, равном ξ . Кроме того, внутри вихря константа БКШ взаимодействия сохраняет постоянное значение. Поэтому ситуации, в которых на примесях в сверхпроводнике второго рода есть отталкивание или сильное притяжение могут быть рассмотрены так же, как и в случае интерфейса сверхпроводника и нормального металла.

Стоит заметить, что к сверхпроводникам второго рода относится большинство высокотемпературных сверхпроводников, в частности оксидные ВТСП.

Величина подвижности дефектов определяет скорость перехода к равновесию. С экспериментальной точки зрения необходимо, чтобы в разумные сроки дефекты распространялись на расстояния порядка длины когерентности сверхпроводника.

Рассмотрим водород в качестве подвижной примеси. Водород является легким элементом, и характеризуется высокочастотными локальными фоновыми колебаниями. Такие фононы, увеличивая эффективное притяжение между электронами, сильно влияют на температуру перехода.

Для оценки предположим, что длина когерентности находится в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ см. Коэффициент диффузии водорода большой, и при температурах около 100 К его значения могут находиться в широком диапазоне $10^{-14} - 10^{-8}$ см²/с [7]. При наибольших значениях коэффициента диффузии водород диффундирует на расстояния длины когерентности за $10^{-4} - 10^{-2}$ с, тогда как для наименьших значений – в течение $10^2 - 10^4$ с. Отметим, что даже в последнем случае время диффузии экспериментально разумное.

Таким образом, в работе был рассмотрен сверхпроводник, в котором подвижные примеси, к числу которых можно отнести и атомы водорода, локально изменяют сверхпроводящие свойства. Было показано, что примеси имеют тенденцию притягиваться друг к другу независимо от того, уменьшают или увеличивают они критическую температуру. Следовательно, примеси стремятся к образованию более конденсированных состояний.

Для примесей с меньшим по сравнению с объемом сверхпроводника локальным БКШ притяжением вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл существует минимум энергии, что существенно увеличивает вероятность нахождения этих примесей вблизи интерфейса. Такое поведение примесей может быть использовано, например, для хранения водорода в искусственных соединениях с развитыми границами раздела между сверхпроводящей и нормаль-

ной фазой, так как атомы водорода в этом случае будут удерживаться вблизи этих границ.

Рассмотренный подход также может быть развит для описания свойств примесей в других системах, испытывающих фазовый переход второго рода, к которым относятся сегнетоэлектрики, ферромагнетики, мультиферроики. Последние являются наиболее перспективными с точки зрения управления потоками водорода с помощью электрических и магнитных полей. В будущем планируется получить обобщенное уравнение диффузии для таких систем, связанное с локальным упорядочиванием при фазовом переходе.

Список литературы

1. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift Fur Physik B Condensed Matter*, 64(2), p. 189–193 (1986).
2. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Chu C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), p. 908–910. (1987).
3. Antipov E. V., Putilin S. N., Kopnin E. M., Capponi J. J., Chaillout C., Loureiro S. M., Santoro A. Mercury-based copper mixed-oxide superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 235–240, p. 21–24 (1994).
4. Drozdov A. P., Kong P. P., Minkov V. S., Besedin S. P., Kuzovnikov M. A., Mozaffari S., Erements M. I. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569 (7757), p. 28–31 (2019).
5. Kagan Y., Prokof'ev N. V. Quantum diffusion and depolarization of muons in superconductors. *Physics Letters A*, 159(4–5), p. 289–294 (1991).
6. *Statistical Physics Part 2, Vol. 9: Landau-Lifshitz Course Of Theoretical Physics*.
7. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties*. Springer, Berlin (2005).

Correlation effects in diffusion through systems that undergoes a second-order phase transition

I. V. Sokolovskii

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg
Moya_elektronnka@mail.ru

The injection of mobile defects, in particular hydrogen, into substances that undergoes a second-order phase transition is accompanied by the appearance of correlation effects that influence the interaction between these defects. High-temperature superconductors, ferromagnetics, ferroelectrics, and multiferroics can be classified as actual physical systems. We consider in this paper a superconductor in which mobile impurities locally shift the temperature of the superconducting transition. It is shown that the BCS interaction in the vicinity of an impurity can differ both in magnitude and in sign from its bulk value. When considering hydrogen as an impurity, it was determined that such subsystem locally increases the effective attraction between electrons, which ultimately changes the value of the superconducting transition temperature. In addition it was shown using the Ginzburg–Landau theory that impurities tend to attract each other no matter which way they shift the critical temperature. Finally, when considering an impurity near the superconductor – normal metal boundary, 3 characteristic distributions for impurities with different values of the electron – electron interaction constant were obtained.

УДК 533.924

Удержание и транспорт водорода в напыленных слоях контактирующих с плазмой материалов ИТЭР при плазменном облучении

**С. С. Довганюк, А. С. Каплевский, Н. Н. Касимова,
Л. Б. Беграмбеков**

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва
dovganukss@gmail.com

В статье проведено экспериментальное исследование процессов удержания и транспорта водорода в напыленных на вольфрам W-Al слоях при их осаждении и плазменном облучении. Обнаружено, что слои Be, Al, а также W-Al слои захватывают водород при напылении, который десорбируется при значительной температуре в интервале 1200–1600 К. Показано, что наблюдаемая интенсивная десорбция водорода при высокой температуре связана с образованием ловушек, локализованных в интерметаллических соединениях вольфрама с бериллием и алюминием.

1. Введение

Известно, что различные металлы в определенных условиях могут образовывать бинарные интерметаллические соединения [1, 2], особенностью которых может быть изменение каких-либо физических свойств, сильно отличных от свойств характерных для исходных металлов, участвующих в образовании соединения. С помощью методов плазменного нанесения покрытий может быть значительно повышена скорость получения интерметаллических соединений в виде слоев и функциональных покрытий.

При работе Исследовательского Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР) распыленные плазмой атомы бериллиевой (Be) первой стенки и вольфрамового (W) дивертора будут формировать вольфрам-бериллиевые (W-Be) слои на контактирующих с плазмой поверхностях. Такие слои способны захватывать большие количества изотопов водорода, в том числе, трития, содержание которого в установке лимитировано. Это обстоятельство делает актуальным исследование закономерностей захвата, удержания и транспорта

изотопов водорода в W-Be слоях, которые практически не изучены, в отличие от тех же закономерностей для металлического бериллия и вольфрама.

Бериллий – токсичный материал, поэтому работа с ним требует наличия специального лабораторного оборудования. В работе [3] был проведен сравнительный обзор химических и физических свойств алюминия и бериллия. Авторы пришли к выводу, что алюминий в некоторых случаях может являться потенциальным заменителем бериллия.

Количество образцов вольфрама с бериллиевым покрытием, которые находились в нашем распоряжении, не было достаточно для выполнения всей программы экспериментов. Поэтому в данной работе в качестве материала-заменителя бериллия использовался алюминий.

В работе проведено экспериментальное исследование процессов удержания и транспорта водорода в вольфрам-алюминиевых слоях (далее W-Al слои) на вольфраме при их напылении и плазменном облучении.

2. Методика экспериментов

Исследования захвата и удержания изотопов водорода в W-Al пленках проводилось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на установке «МИКМА» [4]. Установка включает в себя три последовательно соединенные вакуумные камеры (камера атомарного облучения, камера плазменного облучения и камера ТДС анализа) и позволяет облучать исследуемые образцы атомами изотопов водорода и водородной плазмой и измерять количество захваченных частиц методом ТДС. Давление остаточного газа в плазменной и ТДС камерах установки не превышало $3 \cdot 10^{-3}$ Па и $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па, соответственно.

2.1. Методика подготовки образцов

Используемые в данной работе образцы можно разделить на три группы.

Первая группа образцов – поликристаллические пластинки металлов Al и W, размерами $7 \times 7 \times 2$ мм³ и $7 \times 7 \times 1$ мм³, соответственно. Перед экспериментами образцы механически полировались гибкими абразивами на бумажной основе с размером зерна до 2-3 мкм и промывались в ультразвуковой спиртовой ванне.

Вторая группа образцов – поликристаллические вольфрамовые подложки с нанесенными слоями Be и Al. Слои бериллия толщиной 100 ± 10 нм осаждались на полированные подложки из поликристаллического вольфрама марки Plansee размером $7 \times 7 \times 0,2$ мм³ в Национальном институте лазерной, плазменной и радиационной физики (Бухарест, Румыния). Слои формировались испаренными атомами бериллиевой мишени, расплавленной методом термоионной вакуумной дуги [5].

Слои алюминия толщиной 200 ± 10 нм осаждались на подложки из поликристаллического вольфрама марки PW99,95 (АО «Полема») размером

$7 \times 7 \times 1$ мм³ в НИЯУ МИФИ (Москва, Россия). Образцы вольфрама механически полировались гибкими абразивами на бумажной основе с размером зерна до 2-3 мкм, промывались в ультразвуковой спиртовой ванне, а затем отжигались при давлении $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ Па при температуре 1600 К для того, чтобы удалить «технологический» водород. Давление остаточного газа во время напыления не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Слои формировались на образцах при температуре 450–500 К атомами алюминия, распыляемыми с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы самостоятельного газового разряда, создаваемого между анодом и накальным вольфрамовым катодом. Ток разряда и потенциал на распыляемой мишени могли варьироваться в широком диапазоне, что позволяло подбирать режимы напыления индивидуально для каждого материала, в зависимости от необходимой толщины слоев и скорости осаждения. Параметры напыления слоев алюминия: давление остаточного газа $p_{\text{ост}} \leq 8 \cdot 10^{-4}$ Па, температура подложек $T = 400$ К, давление рабочего газа (аргон) $p = 2,0 \cdot 10^{-1}$ Па, скорость осаждения пленок $V = 200$ нм/ч.

Третья группа образцов – поликристаллические вольфрамовые подложки с нанесенными бинарными вольфрам-алюминиевыми слоями состава: X, ат. % W – (100-X), ат. % Al, где $X = (85, 50, 15) \pm 5$ %. W-Al слои осаждались на подложки поликристаллического вольфрама марки PW99,95 (АО «Полема») размером $7 \times 7 \times 1$ мм³ в НИЯУ МИФИ (Москва, Россия), процедура подготовки которых была аналогична вольфрамовым подложкам для нанесения Al слоев. Напыление пленок производилось при схожих с напылением Al пленок параметрах. В данном случае ионы аргоновой плазмы распыляли не только алюминиевую мишень, но и вольфрамовую. Варьирование потенциала на мишенях позволяло получить требуемые концентрации напыляемых слоев.

Рельеф и состав поверхности всех образцов анализировались с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN Vega 3, снабженного модулем энергодисперсионного рентгеновского анализа INCA-xAct (Oxford Instruments).

2.2. Методика облучения образцов плазмой

Для выявления особенностей захвата и удержания изотопов водорода при ионном облучении бинарных W-Al слоев на вольфраме на установке «МИКМА» проводилось облучение ионами дейтериевой плазмы.

Дейтерий имплантировался в W-Al слои, напыленные на вольфрамовую подложку, облучением ионами дейтериевой плазмы с энергией 50 эВ/ат. Плазма состояла в основном из ионов D_2^+ (82–85 %), оставшаяся часть состояла из ионов D_1^+ и D_3^+ . Поэтому, экспериментальные результаты анализировались, предполагая, что образцы облучаются только ионами D_2^+ . Параметры имплантации были следующими: плотность потока ионов $j = 3,7 \cdot 10^{19}$ ат/м² · с, доза облучения $\Phi = 1,3 \cdot 10^{23}$ ат/м², температура образцов во время облучения

$T = 500$ К. Затем методом ТДС определялось количество изотопов водорода, содержащихся в образцах после имплантации дейтерия.

2.3. Методика проведения ТДС анализа

Скорость нагрева образцов при ТДС анализе составляла 5 К/с. Температура образцов во время облучения в плазме и при ТДС анализе измерялась с помощью W-Re термопары, приваренной к образцам. Масс-спектрометр регистрировал скорость десорбции молекул H_2 , HD, D_2 , H_2O , HDO и D_2O из образца в процессе нагрева. Десорбция других молекул, содержащих водород или дейтерий, была незначительной. Образцы нагревались до температуры, при которой прекращалась десорбция молекул, содержащих изотопы водорода. Для Be, Al и W-Al слоев на вольфраме максимальная температура нагрева составляла 1600 К. При ТДС анализе пластинки Al она нагревалась до температуры 900 К, чтобы не допустить ее плавления.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Захват водорода при напылении алюминиевых и бериллиевых пленок

На рис. 1 приведены ТДС спектры дейтерия, захваченного в пластинки алюминия (Al) и вольфрама (W) (без напыленных слоев) после облучения ионами дейтериевой плазмы. Видно (рис. 1), что основные максимумы термодесорбции дейтерия имеют температуры 650 и 870 К для алюминия и вольфрама, соответственно. То есть водород захватывается в ловушки, связанные с атомами алюминия и вольфрама (далее Al-ловушки и W-ловушки). Положение максимума десорбции дейтерия из Be было найдено из литературных источников. В работе [6] авторы облучали поликристаллический Be ионами дейтерия ($E = 40$ эВ/ат), при этом при ТДС анализе максимум термодесорбции дейтерия наблюдался при температуре 900 К.

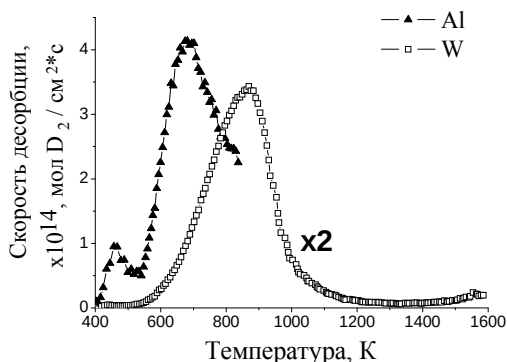


Рис. 1. ТДС спектры дейтерия из пластинок Al и W, облученных ионами дейтериевой плазмы

На рис. 2 приведены результаты ТДС анализа образцов слоев Be и Al, напыленных на вольфрам. Видно (рис. 2), что большая часть захваченного при напылении водорода десорбируется в диапазоне температур 1200–1600 К, что сильно отличается от найденных ранее положений максимумов для этих металлов.

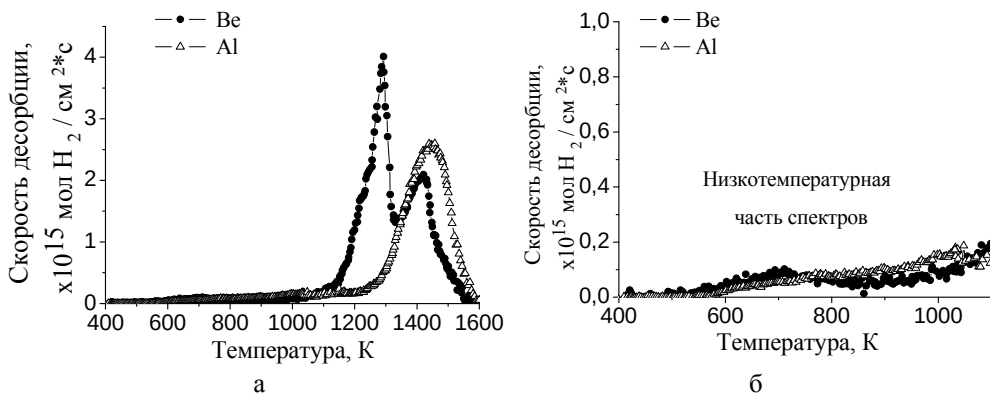


Рис. 2. ТДС спектры водорода, захваченного в процессе напыления слоев Al и Be толщиной 200 нм на вольфрам (а), а также их низкотемпературная часть (б)

Можно предположить, что наблюдаемое значительное увеличение температуры десорбции водорода из Be и Al при напылении слоев этих металлов на вольфрам связано с образованием новых соединений, которые формируются при взаимодействии напыляемых слоев с вольфрамовой подложкой.

Согласно фазовым диаграммам макросистем W-Al и W-Be [1, 2] при определенных условиях могут существовать интерметаллические соединения. Например, авторы в работе [7] выдерживали в вакууме при различных временах и температурах образцы пленок вольфрама толщиной 200 нм, напыленных на бериллий в магнетронной распылительной системе. На основе анализа методом Резерфордского обратного рассеяния авторы сделали вывод, что при повышении температуры до 1070 К происходит диффузия вольфрама в бериллий, а за время выдержки при такой температуре в течение 600 минут вольфрам диффундирует в бериллий более чем на 1,5 мкм и происходит образование интерметаллического соединения $Be_{12}W$. В работе [8] пленка Be толщиной ~1 нм наносилась на вольфрам испарительным методом (температура подложки при напылении – 300 К). Анализ поверхности образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявил, что после напыления пленки образовывалось соединение Be_2W . Дальнейший отжиг образцов до температур 770, 870 и 970 К приводил к увеличению содержания интерметаллических соединений на их поверхности. В работе [9] наблюдалось образование интерметаллических соединений в системе W-Al. W-Al пленки с различной концентрацией компонент наносились на подложку из алюминиевой керамики в магнетронной распылительной системе. Напыленная пленка имела термостабильную до 673 К аморфную структуру. При

увеличении концентрации вольфрама в пленке до соотношения $\text{Al}:\text{W} = 1:1$, структура пленки менялась и представляла из себя смесь остаточной аморфной фазы и кристаллической структуры (возможно соединений Al_{12}W , Al_5W и Al_4W). Однако при нанесении W-Al пленок с преобладающей алюминиевой компонентой на кремниевую подложку образование интерметаллических соединений не наблюдалось. В работе [10] авторы утверждают, что исследование кинетики кристаллизации связано с понятием энергии активации, а величина этой энергии при кристаллизации аморфного твердого вещества связана с процессами зарождения и роста кристаллов. Основываясь на теории Джонсона – Меля – Авраами – Колмогорова, авторы рассчитали энергию активации для различных соединений W-Al и пришли к выводу, что соединение Al_4W обладает наименьшей энергией активации и, как следствие, имеет большую скорость образования. Данный расчет был подтвержден результатами рентгеноструктурного анализа после прогрева до 1000 К образцов с напыленными W-Al биметаллическими пленками с преобладающей алюминиевой компонентой.

Суммируя результаты анализа ТДС спектров водорода из вольфрама с Al и Be слоями (рис. 2) и указанный выше обзор работ по анализу структур W-Al и W-Be соединений, можно предположить, что наблюдаемая интенсивная десорбция водорода при высокой температуре 1200–1600 К из напыленных на вольфрам слоев Al и Be связана с образованием ловушек, локализованных в интерметаллических соединениях.

Далее анализ влияния состава двухкомпонентных слоев на захват в них изотопов водорода при напылении проводился с образцами W-Al слоев на вольфраме (напыление W-Be слоев на вольфрам было невозможно в силу соображений безопасности и технических ограничений). Для этого были изготовлены образцы с двухкомпонентными W-Al слоями различных составов: X, % ат. W – (100-X), % ат. Al, где $X = (15, 50, 85) \pm 5$ %. На рис. 3 приведены спектры десорбции водорода, захваченного при напылении W-Al слоев на вольфрам. По характеру десорбции представленные спектры (рис. 3) можно разделить на две группы.

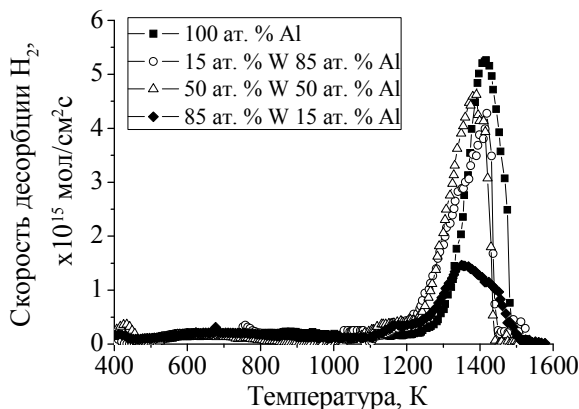


Рис. 3. ТДС спектры водорода, захваченного при напылении W-Al слоев на вольфрам

К первой группе относятся образцы с двухкомпонентными насыщенными алюминием слоями (концентрация алюминия > 80 ат. %). На рис. 3 максимум десорбции водорода из образцов этой группы соответствует температуре 1400 К. Из проведенного ранее анализа работ можно предположить, что при напылении таких слоев образование W-Al соединений происходит в две стадии.

Первая стадия формирования происходит непосредственно при напылении слоя, за счет взаимодействия прилетающих на вольфрамовую подложку расплывенных с мишени атомов алюминия. В процессе напыления образование W-Al соединений в некоторый момент сводится к минимуму, видимо за счет увеличения толщины слоя, а значит, увеличения расстояния между прилетающими атомами алюминия и вольфрамовой подложкой. Как отмечалось ранее, в подобных насыщенных алюминием слоях в дальнейшем преобладает аморфная структура.

Вторая стадия формирования может происходить в процессе нагрева при ТДС анализе. В описанных ранее работах отмечалось, что при температуре ~ 1000 К наблюдается трансформация насыщенной алюминием аморфной пленки в интерметаллические соединения, преимущественно Al_4W . В нашем случае спектр термодесорбции аргона (рис. 4) может косвенно подтверждать подобную трансформацию. Из рис. 4 видно, что основная часть аргона десорбируется в высокотемпературной части спектров 1300–1500 К. Это, вероятно, связано с разрушением слоев и удалением большей части алюминия с поверхности вольфрамовой подложки, что подтверждается результатами ЭДС анализа образцов (табл. 1).

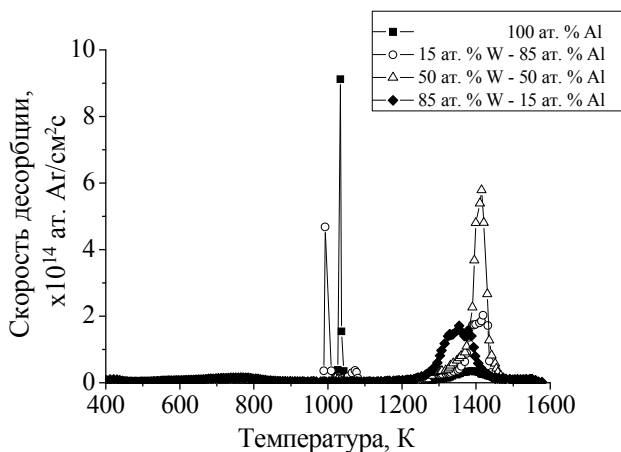


Рис. 4. ТДС спектры аргона, захваченного при напылении W-Al слоев на вольфрам

Также на ТДС спектрах Ar из образцов первой группы (W-Al слоев с концентрацией алюминия > 80 ат. % Al) заметны узкие пики при температурах 990 и 1030 К (рис. 4). Можно предположить, что при ~ 1000 К происходит перестройка структуры напыленного слоя и дальнейший рост интер-

металлических соединений, что сопровождается резким высвобождением аргона, захваченного в исходную структуру напыленного слоя. Очевидно, что вторая стадия формирования интерметаллических соединений, в виду своей скоротечности, никак не могла повлиять на захват водорода. Поэтому стоит признать, что весь десорбировавшийся водород при ТДС анализе был захвачен после напыления слоев и содержался в интерметаллических соединениях, образованных на первой стадии формирования соединений.

Таблица 1

Зависимость состава образца W-Al слоя «15 ат. % W + 85 ат. % Al»
на вольфраме от температуры прогрева

Элемент	После напыления слоя, ат. %	После прогрева до 1400 К, ат. %	После прогрева до 1500 К, ат. %	После прогрева до 1600 К, ат. %
W	15±5	15±5	80±5	95±5
Al	85±5	85±5	20±5	5±5

Ко второй группе относятся образцы с двухкомпонентными W-Al слоями, концентрация алюминия в которых ≤ 50 ат. %. Из рис. 3 видно, что термодесорбционный максимум водорода из данной группы образцов имеет температуру 1350 К. Согласно указанным ранее работам, при напылении пленок с соотношением компонент Al:W = 1:1 происходит формирование кристаллической структуры (возможно соединений $Al_{12}W$, Al_5W и Al_4W), а аморфная фаза присутствует лишь в виде остаточной примеси. В процессе нагрева при ТДС анализе образцов второй группы аргон десорбировался только в области температур 1300–1500 К. Из этого можно предположить, что структура таких слоев была окончательно сформирована после напыления.

Проинтегрировав ТДС спектры (рис. 3), было рассчитано количество десорбировавшегося из образцов W-Al слоев на вольфраме атомов водорода. Полученные данные представлены в табл. 2.

Сравнив количество захваченного водорода после напыления W-Al слоев (табл. 2), можно сделать вывод, что слои состава X, % ат. W – (100-X), % ат. Al, где X = (0, 15, 50) ± 5 % (табл. 2, строки 1, 2, 3), захватывают приблизительно одинаковое количество водорода в высокотемпературных частях спектров. Для указанных выше составов слоев (табл. 2, строки 1, 2, 3), в низкотемпературных частях спектров также наблюдается приблизительно равное количество захваченного водорода.

Это может быть связано с тем, что в случае состава слоя 50 % ат. W – 50 % ат. Al интерметаллические соединения были распределены по всей его толщине 200 нм. На образцах с двухкомпонентными насыщенными алюминием слоями (концентрация алюминия > 80 ат. %) интерметаллические соединения, как было предположено ранее, располагались в области вблизи границы слой/подложка. Возможные отличия в расположении и составах соединений, по-видимому, могут влиять на механизм захвата водорода в них, что может подтверждаться наблюдаемым незначительным сдвигом (~50 К) положения максимума десорбции водорода.

Таблица 2

Количество атомов водорода в образцах W-Al слоев на вольфраме
после их напыления

№	Состав напыленного слоя	Высокотемпературная часть спектра, 10^{17} ат/см ²	Низкотемпературная часть спектра, 10^{16} ат/см ²	Сумма, 10^{17} ат/см ²
1	100 ат. % Al	2,6 (1400 K)	3,5	2,95
2	15 ат. % W – 85 ат. % Al	2,3 (1400 K)	3	2,6
3	50 ат. % W – 50 ат. % Al	2,5 (1350 K)	1,8	2,7
4	85 ат. % W – 15 ат. % Al	1,2 (1350 K)	3,5	1,55

В случае напыления W-Al слоя состава 85 ат. % W – 15 ат. % Al количество захваченного водорода меньше в $\sim 1,5$ раза относительно других составов напыленных слоев, что, вероятно, связано с образованием меньшего количества интерметаллических W-Al соединений.

3.2. Захват и транспорт изотопов водорода при плазменном облучении

На рис. 5 приведены ТДС спектры десорбции молекул D₂, HD и H₂ из образцов W-Al слоев состава X, % ат. W – (100-X), % ат. Al, где X = (85, 50, 15) $\pm$ 5 % на вольфрамовой подложке после облучения ионами дейтериевой плазмы. Из рис. 5, а, б видно, что большая часть дейтерия захватывается преимущественно (≈ 70 –90 %) в низкотемпературной части спектра в Al- и W-ловушки. Образование этих низкотемпературных ловушек, вероятно, происходит из-за разрушения W-Al интерметаллических соединений в процессе облучения ионами дейтериевой плазмы. При этом количество захватываемого дейтерия в образцах увеличивается вместе с ростом концентрации алюминия в напыляемом слое. Это может быть связано с тем, что алюминий имеет отрицательную теплоту растворения водорода, т. е. способен аккумулировать большее количество изотопов водорода, чем вольфрам, имеющий положительную теплоту растворения.

Выход дейтерия из высокотемпературных ловушек (1200–1600 K) наблюдался только в составе молекул HD (рис. 5, б). Предположенное ранее разрушение W-Al соединений в процессе облучения ионами дейтериевой плазмы, приводящее к образованию низкотемпературных ловушек, вероятно, осуществляется на глубину зоны торможения ионов. Тогда часть ионов, не захватившаяся в области низкотемпературных ловушек, может продиффундировать в область не разрушенных W-Al интерметаллических соединений и при термодесорбции образовать молекулу HD с водородом, захваченным после напыления пленки.

В табл. 3 представлены количества изотопов водорода, десорбировавшихся из образцов после напыления и после облучения ионами дейтерия, полученные после интегрирования спектров термодесорбции на рис. 3 и 5.

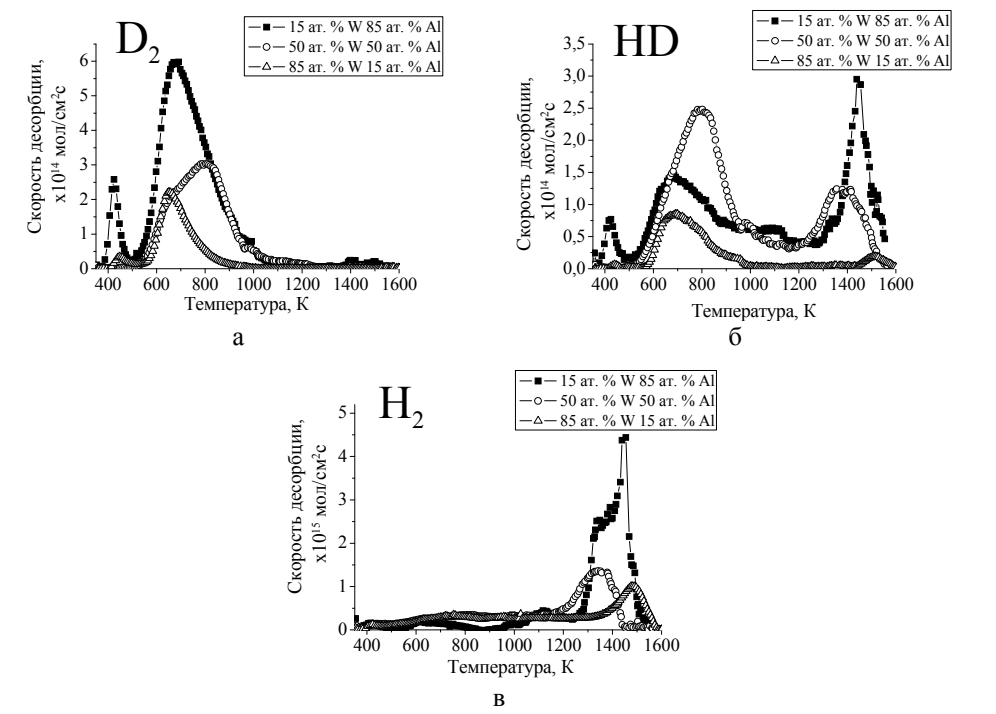


Рис. 5. Десорбция изотопов водорода из W-Al слоев на вольфраме при облучении слоя ионами дейтериевой плазмы: а – D₂, б – HD, в – H₂

Таблица 3

Количество атомов изотопов водорода в образцах W-Al слоев на вольфраме после напыления и после облучения ионами дейтериевой плазмы

Экспе- римент	Состав X, % ат. W – (100-X), % ат. Al	Количество десорбировавшихся изотопов водорода, ·10 ¹⁶ ат/см ²				Сумма
		Высокотемпературная часть спектра		Низкотемпературная часть спектра		
		Водород + Дейтерий	Водород	Водород + Дейтерий	Водород	
После напыления	15	23(1400 K)		3		26
	50	25(1350 K)		1,8		27
	85	12(1350 K)		3,5		15,5
После облучения	15	25,8	24,8	11,3	3,8	37,1
	50	12,7	12	13,4	8,5	26,1
	85	8,1	8	8,6	6,7	16,7

Из табл. 3 видно, что после облучении пленок состава X, % ат. W – (100-X), % ат. Al, где X = (50, 15) ± 5 %, общее количество изотопов водорода в образцах практически не меняется, при этом атомы дейтерия, захваченные при облучении, составляют меньшую долю (12 и 20 %) от общего количества изотопов водорода в образцах. При сравнении данных табл. 2 и 3 становится заметно, что для указанных выше составов пленок под действием

ионного облучения происходит перераспределение удерживаемых изотопов водорода. Если после напыления пленки большая часть захваченного водорода ($\approx 70\text{--}90\%$) содержалась в высокотемпературных ловушках интерметаллических соединений W-Al, то после облучения в них содержится около 50 % всех изотопов водорода.

Облучение ионами дейтериевой плазмы образца с пленкой 15, % ат. W – 85, % ат. Al приводит к значительному ($\approx 42\%$) увеличению общего количества изотопов водорода в нем. Из табл. 3 видно, что количество атомов водорода в интерметаллических соединениях W-Al увеличивается незначительно ($\approx 12\%$), при этом этот слой захватывает наибольшее количество дейтерия при плазменном облучении (рис. 5,а). Таким образом, общий рост изотопов водорода в этом слое после плазменного облучения обусловлен захватом дейтерия в низкотемпературные Al- и W-ловушки.

4. Заключение и выводы

Проведено экспериментальное исследование процессов удержания и транспорта водорода в W-Al слоях на вольфраме при их осаждении и плазменном облучении.

Показано, что в процессе напыления Be, Al и W-Al слои аккумулируют большое количество водорода как в низкотемпературные ловушки, связанные с атомами алюминия, вольфрама и бериллия (с температурой десорбции 700, 800 и 900 К соответственно), так и в высокотемпературные ловушки с температурой десорбции 1200–1600 К. Было показано, что наблюдаемая интенсивная десорбция водорода при высокой температуре связана с образованием ловушек, локализованных в интерметаллических соединениях вольфрама с бериллием и алюминием. Интерметаллические соединения способны удерживать водород до температур 1200–1600 К, намного превосходящих температуры десорбции водорода из алюминия, бериллия и вольфрама.

При облучении W-Al слоев ионами дейтериевой плазмы происходит частичное разрушение W-Al интерметаллических соединений, образование низкотемпературных Al- и W-ловушек и захват в них дейтерия.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что вольфрам-бериллиевые слои смогут аккумулировать большие количества изотопов водорода. Чрезвычайно актуальным становится разработка низкотемпературного метода обезгаживания таких слоев в условиях термоядерного реактора.

Список литературы

1. ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams H. Baker, H. Okamoto, S. D. Henry et al.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
3. Marot L., Linsmeier C., Eren B. et al. Fus. Enginer. and Des. 88 (2013) 1718–1721.
4. Airapetov A., Begrambekov L., Bremond S. et al. J. of Nucl. Mater. 415 (2011), p. 1042–1045.
5. Anghel A., Porosnicu C., Badulescu M. et al. Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 267 (2009) 426–429.
6. Sharapov V., Gavrilov L., Kulikauskas V. et al. J. of Nucl. Mater. 233–237 (1996) 870–873.
7. Linsmeier C., Ertl K., Roth J. et al. J. of Nucl. Mater. 363–365 (2007) 1129–1137.
8. Wiltner A., Linsmeier C. J. of Nucl. Mater. 337–339 (2005) 951–955.
9. Wiltner A., Linsmeier C. New J. of Phys. 8 (2006) 181.
10. Car T., Radic N., Ivkov J. et al. App. Phys. A. 68 (1999) 69–73.

Retention and transport of hydrogen in deposited layers of plasm-facing materials under plasma irradiation

S. S. Dovganyuk, A. S. Kaplevsky, N. N. Kasimova,
L. B. Begrambekov

National Research Nuclear University MEPhI,
Moscow, Russian Federation

This work investigates trapping of hydrogen isotopes in tungsten with beryllium and aluminum layers and transport of hydrogen isotopes through the tungsten-deposited layer phase boundary under plasma irradiation. It has been shown that tungsten-aluminum alloys are formed in the tungsten-aluminum layers during the deposition process, which accumulate hydrogen, and hydrogen desorption from these alloys occurs at a high temperature of 1400–1550 K, significantly higher than the temperature of hydrogen desorption from metal tungsten and aluminum. It was found that upon irradiation with plasma ions both deuterium plasma ions and residual gas atoms are trapped in the samples.

УДК 536-33

Получение ультрачистого водорода из пропана с помощью мембранных технологий для топливных элементов

**С. Р. Кузенов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк,
Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц**

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, г. Санкт-Петербург, Россия
skuzenov@ya.ru

Экспериментально показана возможность получения ультрачистого водорода из сжиженного газа (пропана) для питания топливного элемента. Проводится паровая конверсия пропана в синтез-газ, из которого с помощью металлических мембран извлекается ультрачистый водород, который использовался для питания твердополимерного топливного элемента. Ключевым инновационным элементом схемы являются мембраны из ванадиевого сплава, селективно пропускающие водород. Как и традиционные коммерчески доступные мембраны из сплавов палладия, эти мембраны обладают идеальной селективностью, но их удельная производительностькратно выше, а цена мембранного материала радикально ниже.

1. Введение

Прямое, т. е. минуя тепловую машину, преобразование химической энергии в электричество происходит в топливных элементах. Соответственно, топливные элементы имеют высокий КПД (не ограниченный принципом Карно), они не имеют движущихся частей, бесшумны. Для использования в транспортных средствах, а также в портативных и мобильных источниках электропитания, где необходимо быстро осуществлять запуск и остановку, наиболее подходящими являются твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) [1]. ТПТЭ – водородный топливный элемент, однако существующие способы накопления и транспортировки водорода (как в сжатом виде в балло-

нах, так и в гидридах) имеют малую удельную энергоемкость по сравнению с жидкими углеводородами и менее развитую инфраструктуру.

Возможность генерации электричества с помощью топливных элементов, используя жидкие углеводороды в качестве первичного источника энергии, является предметом интенсивных исследований ряда зарубежных научных групп и компаний (например, [2, 3]). Процесс превращения углеводородного топлива в электричество включает в себя следующие стадии: (1) конверсию углеводородного топлива в водородсодержащую газовую смесь, (2) извлечение чистого водорода и далее (3) генерацию электричества с помощью топливного элемента [4]. Вторая из перечисленных выше стадий может быть осуществлена различными способами [5, 8], из которых наиболее простым и подходящим для мобильных устройств является мембранный метод [9].

Коммерчески доступные мембраны для выделения водорода из газовых смесей делаются из сплавов палладия. Они обладают 100 %-ой селективностью, но дороги и малопроизводительны [10]. Недавно были разработаны мембраны из двойных ОЦК сплавов ванадия, в которых транскристаллический перенос водорода происходит существенно (по крайней мере, в разы) быстрее при такой же 100 %-ой селективности [11]. Соответственно, эти мембраны существенно более производительны и потенциально радикально дешевле.

Задачей данной работы была экспериментальная демонстрация возможности получения электричества из жидкого углеводородного топлива (сжиженного пропана) с помощью его паровой конверсии, выделения из продуктов конверсии сверхчистого водорода с помощью мембран из ванадиевого сплава, далее, преобразования водорода в электричество с помощью ТПТЭ.

2. Методика эксперимента

2.1. Схема эксперимента

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Вода и пропан при отношении пар-углерод $S/C = 3/1$ подаются в блок парового риформинга, обеспечивающий испарение воды, образование паро-пропановой смеси, ее последующий нагрев до рабочей температуры $772\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее, собственно, паровой риформинг на никелевом катализаторе НИАП-18 [11]. Поток газообразного пропана 1.18 slpm , поток воды $1,1\text{ мл/мин}$. Давление конверсионной смеси обеспечивается давлением насыщенных паров пропана при комнатной температуре (7 ата), вода подавалась с помощью жидкостного насоса. Образованная в риформере газовая смесь охлаждалась до $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и поступала в блок паровой конверсии CO, в котором реакция протекала на железо-хромовом катализаторе K-CO [11]. Полученная таким образом Смесь газов поступает во входной объем мембраны, которая извлекает из нее сверхчистый водород при давлении 1.5 ата, необходимом для питания коммерческого ТПТЭ, генерирующего электричество.

2.2. Определение состава конверсионной смеси

Для анализа состава конверсионной смеси используется масс-аналитический метод (квадрупольный масс-анализатор, рис. 1). Состав смеси может быть проанализирован на разных этапах ее формирования: на выходе риформера, на выходе конвертора CO, а также после извлечения из нее водорода мембраной.

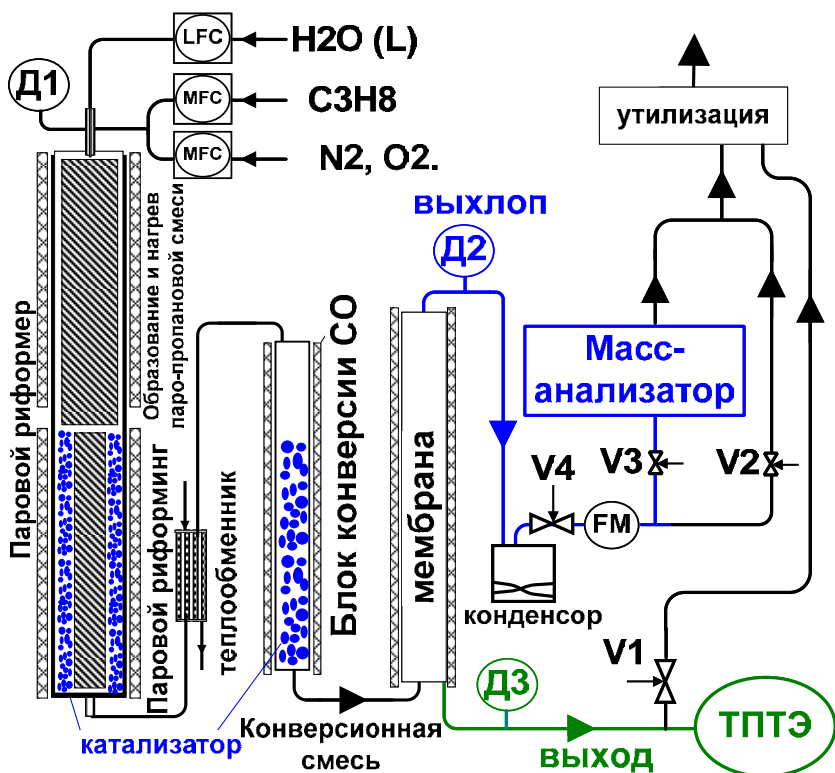


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: LFC (is the liquid flow controller) – регулятор подачи воды в риформер; MFC (are the mass flow controllers) – регулятор подачи газа в риформер (пропан); Д1–Д3 – датчики давления; V1 – вентиль выходного объема; V2 – вентиль выхлопного потока; V3 – пьезоклапан для масс-анализатора; V4 – вентиль, регулирующий давление конверсионной смеси; FM – измеритель выхлопного потока

2.3. Мембрана

Мембрана из двойного ОЦК сплава ванадия имела форму трубки диаметром 6 мм длиной 270 мм и площадью рабочей поверхности 45 см² (рис. 2). Через один конец трубчатой мембраны на ее внутреннюю сторону подавалась конверсионная смесь, другой конец был глухой (рис. 2 и 3). Конверсионная смесь подавалась внутрь трубчатой мембраны с помощью тонкой впускной трубки (трубка-фильда), проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до ее глухого конца (рис. 3).



Рис. 2. Образец трубчатой мембраны из двойного ОЦК сплава ванадия с палладиевым покрытием внешней и внутренней сторон (для наглядности на фотографии представлен образец мембраны более короткой, чем использованная в данном эксперименте)

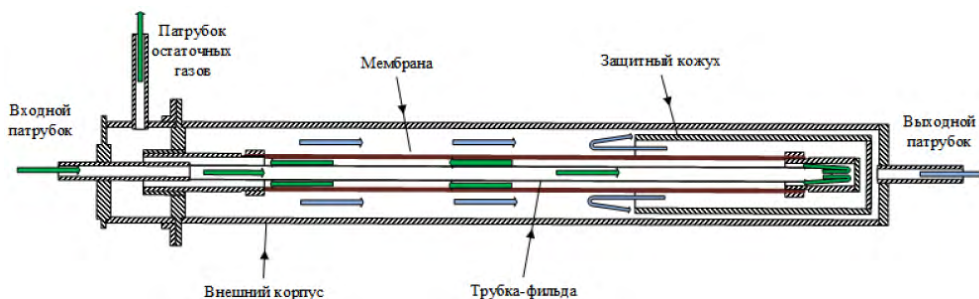


Рис. 3. Трубчатая мембрана в рабочей камере. Во входной патрубок поступает конверсионная смесь, в патрубок остаточных газов поступает выхлопной поток, в выходной патрубок сверхчистый водород

Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции, обе стороны мембраны химически покрывались слоем Pd толщиной ≈ 2 мкм [12, 13].

Мембрана вваривалась аргонно-дуговой сваркой в камеру (рис. 2, 3), которая в свою очередь помещалась в термостат с автоматически регулируемой температурой и далее монтировалась на испытательном стенде (рис. 1).

2.4. Определение парциального давления H_2 в конверсионной смеси

Для определения доли водорода в конверсионной смеси (до отбора из нее водорода) применялся мембранный метод. Для этого выходной патрубок (рис. 3) перекрывается и выходной объем мембраны вакуумируется. Водород, содержащийся в смеси на входе мембраны проходит сквозь мембрану и заполняет предварительно вакуумированный выходной объем до тех пор, пока давление в нем не сравняется с парциальным давлением водорода на входной стороне мембраны, т. е. с давлением H_2 в конверсионной смеси. Таким образом, производится прямое измерение парциального давления H_2 в смеси. Доля H_2 в смеси определяется как отношение парциального давления H_2 к измеряемому полному давлению смеси.

3. Результаты эксперимента

3.1. Доля водорода в конверсионной смеси

На рис. 4 представлены экспериментальные данные зависимости доли H_2 в конверсионной смеси (полученные мембранным методом) от полного давления конверсионной смеси. Черные круглые точки дают долю H_2 когда конверсионная смесь получается только с помощью риформинга, а зеленые квадратные при добавлении конверсии CO . Как можно видеть, во всем исследованном диапазоне давлений доля водорода несколько снижается при повышении давления конверсионной смеси. Этот результат вполне соответствует ожидаемому из равновесия реакции парового риформинга пропана. Можно также видеть, что конверсия CO приводит к росту доли водорода в смеси, хотя этот рост меньше чем это ожидается из расчета равновесия. Из этого можно сделать вывод, что процесс конверсии CO определяется кинетикой каталитической реакции (необходимо, увеличение количества катализатора).

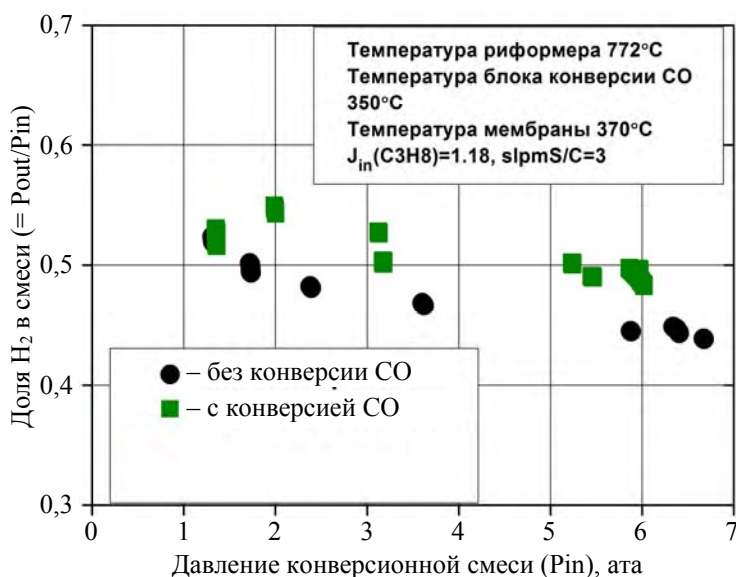


Рис. 4. Доля водорода в конверсионной смеси

3.2. Состав конверсионной смеси

На рис. 5 представлено сравнение масс-спектров состава конверсионной смеси, образованной в результате только парового риформинга (график черного цвета) и в результате риформинга с последующей конверсией CO (график красного цвета). Как можно видеть, основными газами выхлопного потока являются H_2 (масса 2), CH_4 (массы 15 и 16), CO (28) и CO_2 (44).

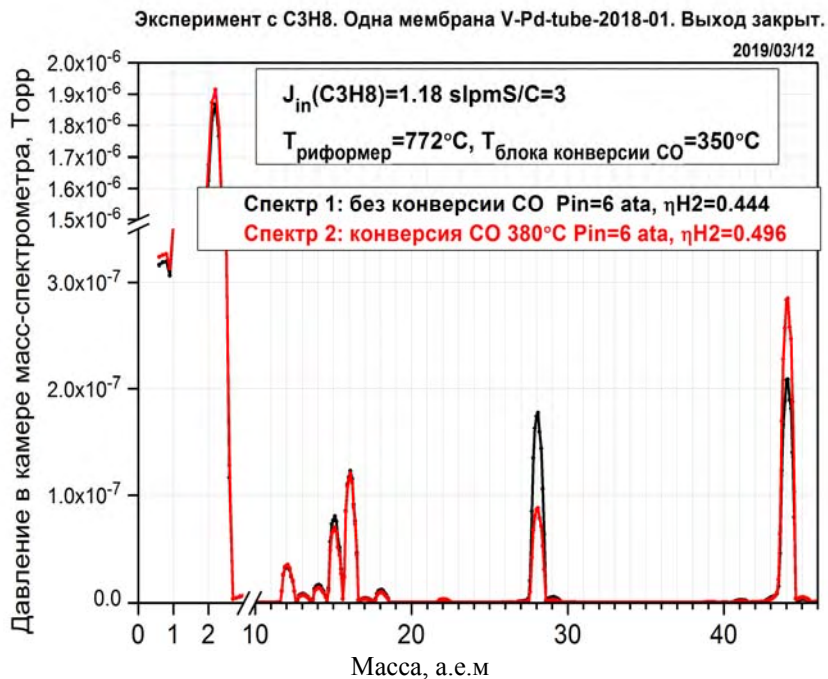


Рис. 5. Сравнение масс-спектров выхлопной газовой смеси образованной при конверсии пропана с блоком конверсии CO и без блока конверсии CO

Подключение блока конверсии CO, как видно, в ≈ 2 раза подавляет содержание CO и соответственно повышает содержание CO_2 и H_2 (см. также рис. 4).

3.3. Поток водорода, экстрагируемый мембраной при паровой конверсии пропана

Эксперимент по измерению потока, экстрагируемого мембраной из ванадиевого сплава, проводился во всем диапазоне давлений конверсионной смеси, который позволял обеспечить газообразный пропан при комнатной температуре. Давление на выходной стороне мембраны выбиралось 1,5 ата с учетом требований необходимого давления водорода для подачи в блок ТПТЭ Horizon H-100 Fuel Cell [14]. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. При максимальном давлении газовой смеси извлекаемый поток водорода составил 0.4 slpm, что соответствует электрической мощности 50 Вт при КПД преобразования водорода в электричество 42 % (паспортное значение для Horizon H-100 Fuel Cell).

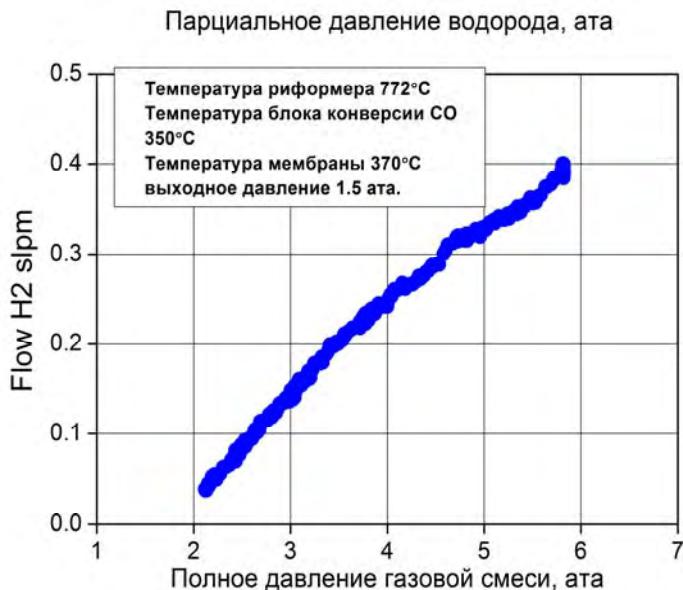


Рис. 6. Зависимость потока водорода, экстрагированного мембраной от давления конверсионной газовой смеси (нижняя ось) на входе мембраны

4. Заключение

Проведены эксперименты по извлечению сверхчистого водорода из продуктов паровой конверсии пропана мембраной из ванадиевого сплава. С помощью мембранного метода измерено парциальное давление водорода в конверсионной смеси во всем диапазоне давлений, которое обеспечивается давлением насыщенных паров пропана. С помощью единичной трубчатой мембраны получен поток сверхчистого водорода 0.4 slpm при его давлении 1,5 ата, который обеспечивает генерацию мощности 50 Вт при КПД преобразования водорода в электричество 42 %. Эксперимент демонстрирует возможность создания портативного источника электропитания на основе ТПТЭ, исходным топливом которого является сжиженный пропан.

Список литературы

1. Галлямов М. О., Хохлов А. Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. 72 с.
2. Power Cell, Sweden company, <https://www.powercell>. T. Kaltschmitt and O. Deutschmann Fuel Processing for Fuel Cells, Advances in Chemical Engineering, Volume 41, 2012. Elsevier Inc.

3. Deutschmann O. Catalytic reforming of logistic fuels at high-temperatures, *Catalysis*, 2012, 24, 48–82.
4. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas Y. Shirasakia,*, T. Tsunekia, Y. Otaa, I. Yasudaa, S. Tachibanab, H. Nakajimab, K. Kobayashib. *Int J Hydrogen Energy*. 26 October 2008.
5. Padoules J., Ault G. W., Mc Donald J. R. An Integrated SOFC Plant Dynamic Model for Power Systems Simulation // *Journal of Power Sources* 86 (2000) 495–500.
6. Padoules J., Ault G. W., McDonald J. R. An Integrated SOFC Plant Dynamic Model for Power Systems Simulation // *Journal of Power Sources* 86 (2000) 495–500.
7. Peng F. Z., Li H., Su G.-J., Lawler J. S. A new zvs bidirectional dc-dc converter for fuel cell and battery applications // *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 19, N 1, p. 54–55, Jan. 2004.
8. Xu X. W. H., Kong L. Fuel cell power system and dc-dc converter // *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 19, N 5, p. 1250–1255, Sep. 2004.
9. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu. Livshits Extraction A.I. of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, in press (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.121>).
10. Zhang K., Way JD. Palladium-copper membranes for hydrogen separation. *Separ. Purif. Technol.* 2017; 186: 39–44.
11. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability, *J. Membrane Sci.*, 457 (2014) 303–312.
12. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science* 2014; 457: 103–112.
13. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36: 7737–7746.
14. <https://www.horizonfuelcell.com> > h-series-stacks.

Production of ultrapure hydrogen from propane with membrane technologies for fuel cells

**V. N. Alimov^{1,2}, A. O. Busnyuk^{1,2}, S. R. Kuzenov¹,
E. Yu. Peredistov^{1,2}, A. I. Livshits^{1,2}**

¹The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications, 22/1 Prospekt Bolshevikov, Saint-Petersburg 193232, Russia

²ООО MEVODENA, Saint-Petersburg, 22/1 Prospekt Bolshevikov, St. Petersburg 193232, Russia

The experiment showed that it is possible to produce of ultrapure hydrogen from liquid natural gas (propane) for feeding fuel cell. A steam conversion was performed to convert propane from synthesis gas. With help of metal membranes ultrapure hydrogen was extracted, it used for feeding proton-exchange membrane fuel cells. The membranes of vanadium alloys are a key innovation element, they selectively pass through hydrogen. These membranes have perfect selectivity, like membranes made of Pd alloys, but their performance is several times higher and price of the material is much lower.

СЕКЦИЯ 2

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

УДК 621.039:548.74:669.018

Структурные превращения в аустенитной стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 3: облучение при повышенных температурах ($T \geq RT$)

А. Н. Морозов, В. И. Журба, А. В. Мац, В. А. Проголаева

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Кинетика развития структурных превращений в стали прослежена по спектрам термодесорбции (ТД) дейтерия и ТЕМ в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. Введение дейтерия в образцы осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ . В процессе имплантации ионов дейтерия дозой $5,1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$ при $T = 295 \text{ K}$ происходит образование большого числа хаотически распределенных дислокаций, мелких выделений, отдельных упорядоченных скоплений. Микроструктура стали облученной дозой $1,68 \cdot 10^{18} \text{ D/cm}^2$ выявляет наличие высокой концентрации упорядоченных образований и равномерный ансамбль дислокаций. Основу образовавшейся структуры определяет наличие наноразмерных кристаллитов и разветвленная сеть межкристаллитных границ, основу которых составляет аморфное фазовое состояние. При температуре облучения 600 K структура из наноразмерных кристаллитов и развитой сетью межкристаллитных границ не формируется. При температуре облучения выше 295 K в спектре ТД дейтерия четко наблюдается протяженная область десорбции дейтерия в диапазоне температур $450\text{--}1200 \text{ K}$, обусловленная формированием локальных структурных выделений вызванных сегрегацией компонент стали. Определена концентрация удерживаемого дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения.

Введение

Изучение закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур и давлений, по-прежнему, является актуальной задачей физического материаловедения как с научной, так и прикладной точек зрения. Накопление водорода в конструкционных и функциональных материалах является чрезвычайно опасным явлением, которое ведет к водородной деградации материалов и возможным непредвиденным разрушениям оборудования. Деградация материалов усиливается вследствие взаимодействия водорода со всем спектром дефектов кристаллической структуры твердого тела: примесями внедрения и замещения, вакансиями и их комплексами, дислокациями и их скоплениями, границами субзерен и зерен, фазовыми составляющими и т. д. Температурные, механические, радиационные и имплантационные влияния вызывают в металлах, сплавах и сталях дополнительные перманентные структурные изменения: индуцированные фазовые превращения, увеличение плотности дислокаций и вакансий, образование пор. Все это усиливает накопление водорода и ведет к потере пластичности, а в дальнейшем к разрушению.

Аустенитная коррозионно-стойкая сталь рассматривается как перспективный материал для первой стенки термоядерного реактора, используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. Широкое использование аустенитных коррозионно-стойких сталей как конструкционных материалов элементов реакторов деления и синтеза требует детальных знаний об их поведении в условиях радиационного влияния, накопления газовых примесей и, прежде всего, изотопов водорода. К сожалению, несмотря на необходимость и важность систематических исследования поведения изотопов водорода в сталях, этим исследованиям уделено недостаточно внимания.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Наряду с определением температурных диапазонов удержания и выделения внедренного водорода, определения термоактивационных параметров, установления количественных характеристик эмиссии-реэмиссии водорода, метод ТДС показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми превращениями в системах метал-водород, что и было успешно реализовано в изучении кинетики образования и распада гидридных фаз в системах Pd-D [1], Ti-D [2].

В серии статей представлены результаты исследования структурных изменений, индуцированных ионно-имплантированным дейтерием, в зависимости от дозы имплантированного дейтерия при разных температурах облучения аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T. В настоящем сообщении представлена третья часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием в диапазоне температур 380–900 К. Первая и вторая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температурах 295 К (I) и 100 К (II) были представлены, на конференциях IHISM-2012 [3, 4] и IHISM-2014 [5, 6].

Экспериментальная процедура

Исследовались образцы аустенитной стали X18H10T. Введение дейтерия в образцы осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергии 24 кэВ плотностью тока $2-5 \text{ мкА/см}^2$ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ ат. D/см}^2$ при температурах $T \geq RT$ (295, 380, 420, 480, 600, 900 К). Имплантированные образцы подвергались нагреву непосредственно после выключения ионного пучка со скоростью $3,5-5 \text{ К/с}$ до температуры 1700 К с одновременной регистрацией спектра десорбции ионов D_2^+ (4 а.е.м.). Кинетика развития структурных превращений в стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. Исследование структуры проводилось с помощью электронной микроскопии (ТЕМ) на просвет при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты и их обсуждение

Спектры термодесорбции дейтерия

Из анализа вида спектра термодесорбции дейтерия для дозы $3,6 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^2$ в зависимости от температуры облучения следует, что в спектре ТД присутствует низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$ (см. рис. 1). Эту широкую по температурной шкале область десорбции дейтерия можно рассматривать как набор нескольких близкорасположенных пиков ТД дейтерия.

Для сравнения на рис. 1,а приведен спектр ТД дейтерия для образца, облученного при температуре 295 К, который ранее был представлен в работе [3]. В этом спектре ТД дейтерия наблюдается две четкие области десорбции дейтерия: первая, наиболее интенсивная, с температурой максимума при температуре $\sim 380 \text{ К}$ и вторая – низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$.

В спектре ТД дейтерия стали 12Х18Н0Т, облученной при температуре 380 К (рис. 1,б) наблюдается только низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$. При этом четко просматриваются что эта широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия состоит из трех пиков с температурами максимумов 480, 700 и 1020 К. Наличие этих пиков в спектре ТД свидетельствует, что в процессе имплантации дейтерия в стали 12Х18Н10Т сформировались локальные структурные образования из компонент стали.

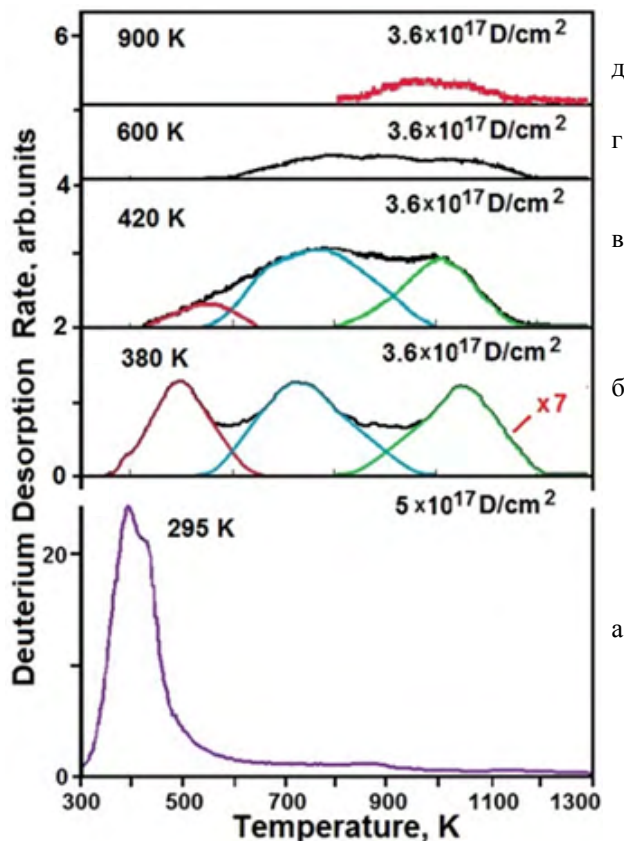


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали 12X18H10T, имплантированных дейтерием при температурах 295, 380, 420, 600, 900 K.

Доза $3,6 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$

Такой вывод сделан нами на основе полученных данных в работах [7–9], в которых показано, что имплантация ионов азота, кислорода, углерода, гелия может приводить к образованию таких локальных структур, как нитриды, карбиды, наличие которых в спектрах ТД дейтерия проявляется в виде появления дополнительных температурных диапазонов десорбции дейтерия (диагностика водородом).

При дальнейшем увеличении температуры облучения уменьшается как количество удерживаемого дейтерия, так и температурный диапазон десорбции дейтерия.

Одной из компонент стали, которая способна стимулировать образование локальных структур, может быть углерод. Основанием для такого предположения могут служить данные о поведении углерода в никеле [9]. В этой работе показано, что при нагреве никеля, который не образует, химических соединений с углеродом, углерод диффундирует на границы кристаллитов. Вполне логично, что поведение углерода в аустенитной коррозионной стали аналогичен поведению углерода в никеле. На этом основании можно сделать

вывод, что облучение стали дейтерием может стимулировать образование локальных структур из компонент стали и углерода.

Для оценки возможности образования локальной структуры из компонент стали и углерода проведены исследования спектров ТД дейтерия из сталей с различным содержанием углерода: 12X18H10T (0.12 вес.%C) и 08X18H10T (0.08 вес.%C).

Спектры ТД дейтерия из этих сталей, облученных при температурах 295 и 900 К представлены на рис. 2 и 3.

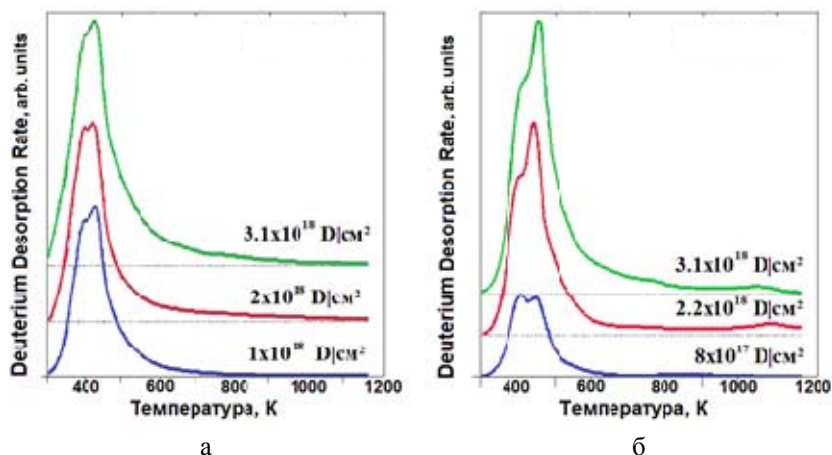


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали: а – 08X18H10T; б – 12X18H10T, имплантированных при $T_{\text{обл}} = 295$ К

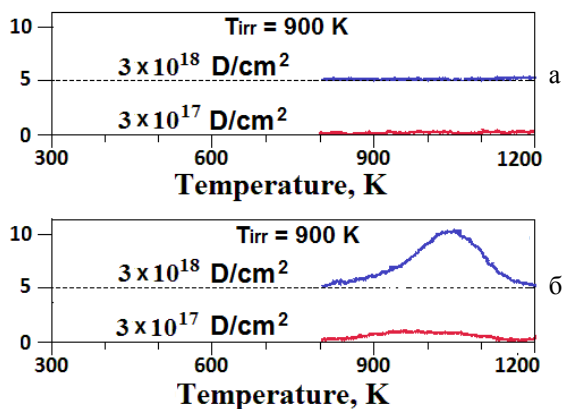


Рис. 3. Спектры ТД дейтерия из образцов стали: а – 08X18H10T; б – 12X18H10T, имплантированных при $T_{\text{обл}} = 900$ К

Как видно из ТД спектров дейтерия, в аустенитной стали с пониженной концентрацией углерода (0,08 вес.%C) отсутствует самый высокотемпературный участок спектра – дополнительный пик с температурой максимума 1020 К. В то же время, в случае облучения стали, содержащей повышенную концен-

трацию углерода – 0,12 вес.%C (12X18H10T), наблюдается образование локальной структуры, которая в спектрах ТД дейтерия регистрируется дополнительным пиком с температурой максимума 1020 К. На основе полученных данных сделан вывод, что углерод имеющийся в стали 12X18H10T стимулирует сегрегацию компонент стали и образование локальной структуры.

Влияние температуры облучения на микроструктурные изменения стали

Исходные образцы имеют характерный для аустенитной коррозионно-стойкой стали вид с крупными кристаллитами, чистыми зернами и разбросанными по образцу случайно распределенными включениями (рис. 4,*а*).

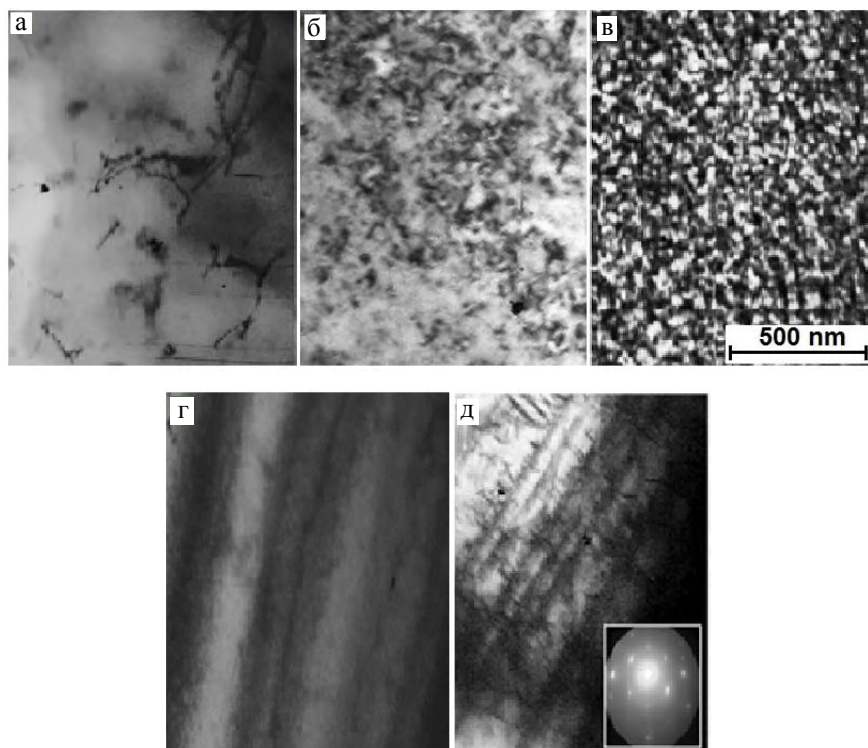


Рис. 4. Структура стали X18H10T исходная (а); после облучения ионами дейтерия при температуре 295 К дозой $5,1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$ (б), 295 К дозой $1,33 \cdot 10^{18} \text{ D/cm}^2$ (в), 600 К дозой $1,33 \cdot 10^{18} \text{ D/cm}^2$ (г), 100 К дозой $8,2 \cdot 10^{18} \text{ D/cm}^2$ (д). Увеличение 90 000

Микроструктура стали, облученной ионами дейтерия при температуре 295 К дозой $5,1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$ представлена на рис. 4,б. Видно, что имплантация дейтерия стимулирует образование большого числа хаотически распределенных дислокаций, мелких выделений, отдельных упорядоченных скоплений со средней скалярной плотностью по объему $\rho = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Микроструктура

стали облученной ионами дейтерия дозой $1,68 \cdot 10^{18}$ D/см² при температуре 295 К выявляет наличие высокой концентрации упорядоченных образований (наноразмерные кристаллиты) и равномерный ансамбль дислокаций с плотностью $\rho = 7 \cdot 10^{10}$ см⁻². Фактически основу образовавшейся структуры определяет наличие наноразмерных кристаллитов и разветвленная сеть межкристаллитных границ, основу которых составляет аморфное фазовое состояние (рис. 4,б). Подчеркнем, что в результате радиационно-индуцированного воздействия в присутствии дейтерия в стали образовалась структура, которая проявляет устойчивость по отношению к воздействию имплантации ионов дейтерия. При этом почти полностью уменьшает накопление вновь имплантируемого дейтерия. В структуре стали, облученной ионами дейтерия при температуре 600 К не формируется структура из наноразмерных кристаллитов и развитой сетью межкристаллитных границ (см рис. 4,з).

Как видно из рис. 4,д, в поверхностном слое стали облученной ионами дейтерия при $T_{\text{обл.}} = 100$ К дозой присутствуют характерные для мартенситных превращений аустенит, иглы α -мартенсита и ε -прослойки, наличие которых свидетельствует о прошедших сдвиговых полиморфных превращениях, которые реализуются через промежуточную ε -ГПУ фазу: $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ [5].

Зависимость количества десорбируемого (удерживаемого) дейтерия от температуры и дозы облучения

Используя спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18H10T, облученных различными дозами ионов дейтерия и при разных температурах, построены зависимости общего количества дейтерия $C(F)$, десорбированного из образцов, от дозы облучения F . Эти зависимости представлены на рис. 5. Суммарное количество дейтерия, выделившегося из образца, определяли по площади, лежащей под кривой газовыделения. Оценки концентрации имплантированного дейтерия выполнены с учетом количества атомов металла в имплантационном слое, и количества десорбированного дейтерия. При этом считалось, что имплантированный дейтерий имеет низкую диффузионную подвижность в стали, охлажденной до $T = 100$ К, и практически весь находится в имплантационном слое. Результаты оценки показали, что наибольшая концентрация дейтерия в стали получена при наиболее низкой температуре облучения (при $T_{\text{обл.}} = 100$ К) и соответствует соотношению $C = 1$ ат.Д/ат.мет. Отметим, что при этой температуре и концентрациях $C \geq 0,5$ ат.Д/ат.мет в стали образуются две гидридные фазы [5].

При температуре облучения ~ 295 К (RT), в области низких имплантационных доз концентрация накапливаемого дейтерия равна 2,5–3 ат.%. Дальнейшее увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается появлением и ростом интенсивности высокотемпературного участка в спектре термодесорбции дейтерия с центром тяжести в диапазоне температур 430–450 К. Отметим, что в наших экспериментах важной отличительной особенностью облучения образцов ионами дейтерия является одновременное воздействие радиационного и внедрение атомов дейтерия. Атомы дейтерия, обладая высо-

кой диффузионной подвижность оказывают существенное влияние на сдерживание от рекомбинации дефектов Френкеля путем образования комплексов вакансия-водород и, соответственно, межузельный атом металла-водород. Эта особенность способствует формированию локальных структур из компонент стали. В спектрах ТД дейтерия это проявляется появлением и ростом интенсивности высокотемпературного участка. Суммарная концентрация накопившегося дейтерия в области средних имплантационных доз составляет 7–8 ат.% [3]. Увеличение температуры облучения сопровождается снижением концентрации удерживаемого дейтерия до величины ~ 1 ат.% при температурах 420–600 К.

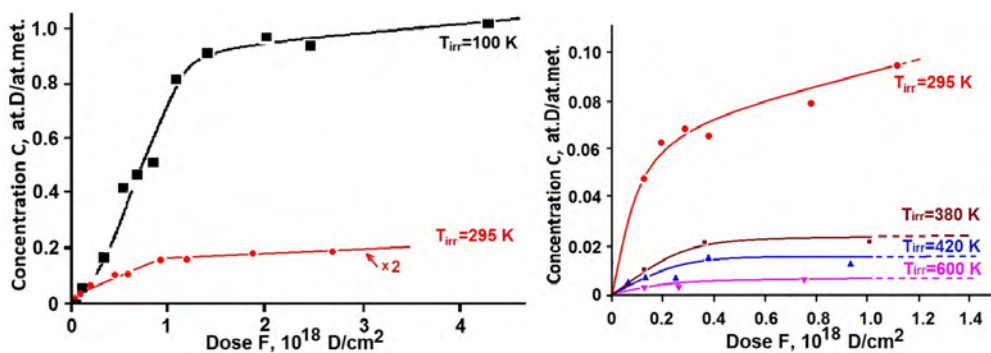


Рис. 5. Зависимость количества десорбируемого дейтерия от дозы облучения для стали X18N10T, имплантируемой дейтерием при разных температурах

Выводы

При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали X18N10T дейтерием с помощью ионной имплантации происходят структурно-фазовые изменения и эти изменения имеют зависимость как от температуры стали так и от дозы имплантированного дейтерия.

Определена концентрация удерживаемого дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. При температуре облучения 295 К суммарная концентрация накопившегося дейтерия в области средних доз имплантационных составляет 7–8 ат.%. Увеличение температуры облучения до 600 К сопровождается снижением концентрации удерживаемого дейтерия до ~ 1 ат.%.

Наибольшая концентрация дейтерия в стали получена при наиболее низкой температуре облучения (при $T_{обл.} = 100 \text{ K}$) и соответствует соотношению $C = 1 \text{ ат.D/ат.мет.}$ При этой температуре и концентрациях $C \geq 0,5 \text{ ат.D/ат.мет.}$ в стали образуются две гидридные фазы.

Список литературы

1. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. *Phys. Lett.*, 2001, vol. 287A, p. 175–182.
2. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Сборник докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-04» г. Саров, 12–17 апреля 2004 г., Саров, Россия, 2005, с. 34–49.
3. Кулиш В. Г., Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Неклюдов И. М., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 1. Облучение при 295 К. Сборник докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'12 Junior)», Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012, Саров, Россия, 2013, с. 47–61.
4. Morozov O., Zhurba V., Neklyudov I., Mats O., Progolaieva V., Boshko V. Structural Transformations in Austenitic Stainless Steel Induced by Deuterium Implantation: Irradiation at 295 K. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11:44 (13pp).
5. Морозов А. Н., Журба В. И., Неклюдов И. М., Мац А. В., Рудь А. Д., Черняк Н. А., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 2. Облучение при 100 К. Сборник докладов 5-й Международной Конференции и 9-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14», Саров, Россия, 07–11 июля 2014, Саров 2015, с. 178–195.
6. Morozov O., Zhurba V., Neklyudov I., Mats O., Rud A., Chernyak N., Progolaieva V. Structural transformations in austenitic stainless steel induced by deuterium implantation: irradiation at 100 K. *Nanoscale Research Letters*, 2015, vol. 10, 154 (10pp).
7. Neklyudov I. M., Morozov O. M., Kulish V. G., Zhurba V. I., Khaimovich P. A., Galitskiy A. G. Hydrogen diagnostics of structural states in 18Cr10NiTi steel. *Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 1192–1195.
8. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Брык В. В., Журба В. И. О высокотемпературной компоненте газовыделения водорода из хромистой и аустенитной Cr-Ni сталей. *ФХОМ*, 2003. № 1, с. 29–32.
9. Morozov O. M., Neklyudov I. M. Structural Transformations in Ni at the Implantation C+ Ions. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2014, vol. 3, N 1, 01NTF07 (4pp).

Structural transformations in austenitic stainless steel induced by deuterium implantation part 3: irradiation at elevated temperatures ($T \geq RT$)

O. M. Morozov, V. I. Zhurba, O. V. Mats, V. O. Progolaieva

National Science Center «Kharkiv Institute of Physics
and Technology», Kharkiv, Ukraine
morozov@kipt.kharkov.ua

The kinetics of structural transformations development in austenitic stainless steel has been traced with the use of deuterium thermal desorption (TD) spectra, and transmission electron microscopy data versus the implanted deuterium dose and the irradiation temperature. Deuterium introduction into the samples was realized through implantation of ions at elevated temperatures ($T \geq RT$).

During deuterium ion implantation to a dose of $5,1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$ at $T = 295 \text{ K}$, there occurs the formation of a great number of chaotically distributed dislocations, small precipitates, some ordered segregations with an average scalar volume density $\rho = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. The microstructure of steel exposed to $1,68 \cdot 10^{18} \text{ D/cm}^2$ exhibits a high concentration of ordered formations (nanosized crystallites) and a uniform ensemble of dislocations with $\rho = 7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Actually, the basis for the newly formed structure is governed by the presence of nanosized crystallites and the multibranch network of intercrystalline boundaries based on the amorphous phase state. At irradiation temperature of 600 K , the structure consisting of nanosized crystallites and the developed network of intercrystalline interfaces is not formed. At $T > 295 \text{ K}$ (450 to 1200 K), the TD spectrum of deuterium clearly shows the extended region of deuterium desorption due to the formation of local structural precipitates caused by segregation of steel components.

The concentration of retained deuterium has been determined versus the implanted deuterium dose and the irradiation temperature.

СЕКЦИЯ 3

**ГИДРИДЫ
И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

УДК 661.657.2;544.473-039.63

Водородгенерирующие композиции на основе боргидрида натрия

**О. В. Нецкина, П. П. Повелицын, О. В. Комова,
В. И. Симагина**

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

Получение водорода при температурах окружающей среды без подвода дополнительного тепла является важной задачей водородной энергетики, так как топливные элементы могут эксплуатироваться в различных климатических зонах. Использование твердофазных водородгенерирующих композиций на основе боргидрида натрия может решить проблемы не только компактного хранения водорода, но и обеспечить его генерацию даже при отрицательных температурах. Благодаря, присутствию каталитических добавок солей кобальта и никеля процесс газогенерации начинается сразу после добавления воды из любого природного источника. В этой работе рассмотрено влияние природы солей кобальта и никеля, а также их соотношения на скорость генерации водорода. Продемонстрировано, что гидраты хлоридов кобальта и никеля имеют наибольшую активность в гидролизе боргидрида натрия, которая возрастает с удалением воды из солей за счет увеличения дисперсности катализатора.

Введение

Ограниченный запас традиционных источников энергии стимулирует развитие альтернативной энергетики. Однако процесс получения энергии с использованием солнца, ветра и гидроресурсов характеризуется суточной и сезонной периодичностью. Одним из рассматриваемых на сегодняшний день способов сглаживания циклического режима выработки электроэнергии является ее аккумуляция в водородном цикле [1], на первой стадии которого планируется получать водород путем электролитического разложения воды. Чрезвычайно низкая плотность водорода осложняет его хранение в газообразном состоянии, поэтому предлагается его компримировать, сжижать, адсорби-

ровать или переводить в химически связанное состояние [2–5]. Следует отметить, что среди химических соединений гидриды занимают лидирующие позиции по массовому и объемному содержанию водорода [6–9]. Получать водород из гидридных соединений можно двумя способами: термолизом и гидролизом.

Среди термических способов наибольший интерес исследователей сконцентрирован на изучении генерации водорода из MgH_2 [10], AlH_3 [11], LiAlH_4 [12], NaAlH_4 [13], NH_3BH_3 [14–16] и LiBH_4 [17]. Температура их разложения укладывается в диапазон от 100 до 300 °С, поэтому основными задачами исследований являются ее снижение, а также увеличение скорости газогенерации. Рост подвижности водорода достигают повышением дисперсности гидрида, образованием дефектов кристаллической решетки, формированием дополнительных центров адсорбции/десорбции и спилловера водорода за счет введения каталитических добавок [18–20]. Негативным последствием модификации гидридных соединений выступает быстрая потеря водородной емкости при хранении [20] и возможность самопроизвольного воспламенения при попадании воды [21], что существенно ограничивает возможность их использования.

В отличие от термических методов гидролиз гидридов позволяет получать водород при температурах окружающей среды без нагрева, так как взаимодействие их с водой сопровождается выделением большого количества тепла на моль образующегося водорода [22]: LiH – 145 кДж; MgH_2 – 160 кДж; LiBH_4 – 90 кДж; LiAlH_4 – 150 кДж; NaAlH_4 – 140 кДж; AlH_3 – 155 кДж; CaH_2 – 140 кДж; NaH – 150 кДж, NaBH_4 – 80 кДж. Наиболее низкий тепловой эффект наблюдается при гидролизе NaBH_4 . Для полной конверсии этого гидрида требуются нагрев выше 110 °С [23], добавление органических или неорганических кислот [24–27], или катализаторов [28, 29]. Вследствие образования диборана при нагреве раствора NaBH_4 и кислотном гидролизе [30], основные исследования направлены на изучения гидролиза NaBH_4 в присутствии катализаторов, преимущественно содержащих кобальт [31, 32].

Традиционно растворы NaBH_4 рассматривались как источники водорода, но они не стабильны при хранении [33–35]. В связи с этим предложено хранить и использовать для генерации водорода таблетированные водородгенерирующие композиции на основе NaBH_4 , которые содержат до 10 мас% водорода [36]. В их состав вводят дешевые кобальтовые катализаторы [37], чтобы газогенерация начиналась сразу после добавления воды из любого природного источника. Согласно данным ИК спектроскопии и хроматографического анализа образующийся газ содержит только незначительные примеси паров воды и может без дополнительной очистки и увлажнения подаваться в анодное пространство топливного элемента [38]. При этом управлять скоростью газогенерации можно путем изменения физико-химических свойств кобальтового катализатора [39–41]. В данной работе были изучены закономерности генерации водорода при добавлении дешевых кобальтовых и никелевых катализаторов в состав таблетированных водородгенерирующих композиций на основе NaBH_4 для установления взаимосвязи между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью в процессе взаимодействия боргидрида натрия с водой.

Экспериментальная часть

Водородгенирующие композиции были приготовлены путем пресования при давлении 27 кгс/см^2 механической смеси боргидрида натрия с соединениями кобальта и никеля: хлориды ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сульфаты ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ацетаты ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и оксиды (Co_3O_4 , Ni_2O_3). Мольное соотношение «гидрид:металл» составляло 25:1.

Скорость генерации была изучена при добавлении в воду водородгенирующих композиций в стеклянный термостатированный реактор внутреннего перемешивания, снабженный магнитной мешалкой, вращающейся со скоростью 800 об/мин. Объем выделяющегося водорода измеряли газовой бюреткой объемом 100 мл и приводили к нормальным условиям. Каталитическую активность рассчитывали по формуле

$$A = \frac{\bar{W}_{\text{H}_2}}{m_{\text{кат-р}}},$$

где A – активность катализатора в $\text{мл} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $\bar{W}_{\text{H}_2}$ – средняя скорость реакции в $\text{мл} \cdot \text{с}^{-1}$, $m_{\text{кат-р}}$ – масса катализатора, г.

Содержание кобальта и бора в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Optima 4300V» (Германия).

Снимки ПЭМ ВР получали на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0,14 нм). Элементный анализ состава образцов проводили методом рентгеновского микроанализа (EDX), используя энерго-дисперсионный EDAX-спектрометр «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии 130 эВ.

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 (AlK_{α} , $h\nu = 1486,74 \text{ эВ}$, 150 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) спектрометра была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Точность определения значений энергий связи $\pm 0,1 \text{ эВ}$. Образцы наносили на проводящий скотч и исследовали без предварительных обработок. Подзарядка в образцах учитывалась по линиям $\text{C}1s$ (284,8 эВ). Анализ индивидуальных спектров серы позволил определить ее электронное состояние и рассчитать соотношение окисленных и восстановленных форм серы к кобальту на поверхности изучаемых образцов с учетом коэффициента элементной чувствительности.

ИК спектры гидратов хлоридов кобальта и никеля были получены с использованием спектрометра FTIR Varian 640-IR (США). Для спектральных измерений 5 мг образца смешивали с 400 мг KBr и прессовали в виде таблеток ручным прессом.

Спектры ЭСДО были записаны при комнатной температуре в диапазоне от 200 до 750 нм с разрешением 1 нм на спектрометре Cary 100 UV–Vis Varian (США) с использованием приставки DRA-30I диффузного отражения.

Результаты и их обсуждение

В качестве источников водорода были взяты (I) предварительно приготовленный раствор боргидрида натрия и (II) твердофазные водородгенирующие композиции на основе боргидрида натрия. В первом случае процесс газогенерации начинался после добавления в раствор гидратов хлоридов кобальта или никеля, взятых как предшественники активного компонента катализатора. Во втором случае для начала газогенерации необходимо было добавить только воду к гидридсодержащей композиции, так как в ее состав уже были введены эти соли. Сравнение кинетических параметров газогенерации при использовании этих двух источников водорода (рис. 1) показало, что при переходе от предварительно приготовленного раствора гидрида к таблетированной водородгенирующей композиции скорость его образования возрастает. Эта тенденция характерна как для высокоактивного кобальтового, так и для менее активного никелевого катализатора.

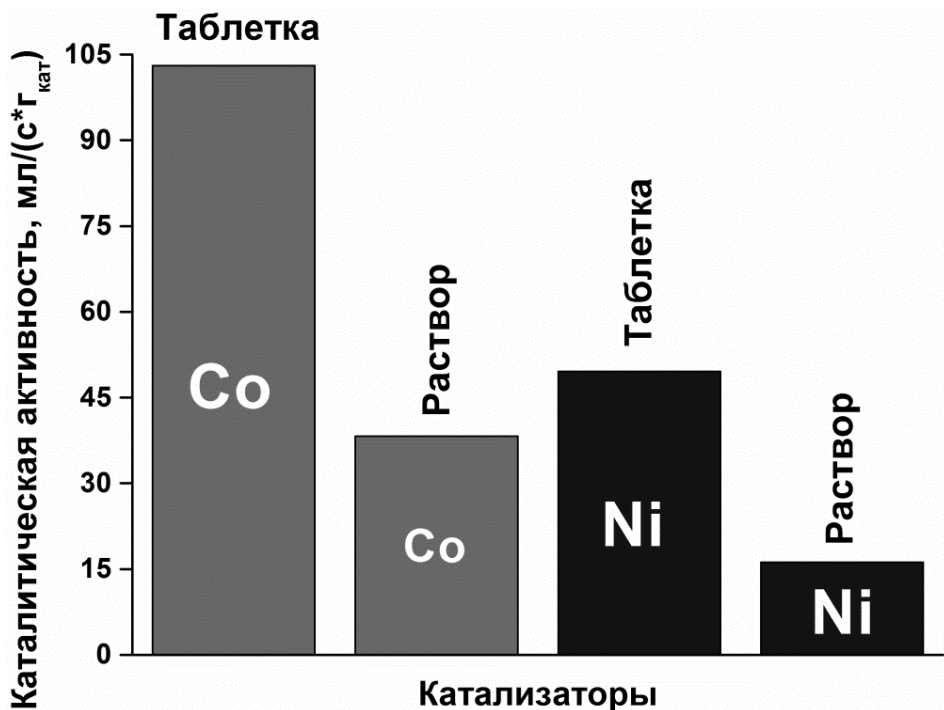


Рис. 1. Каталитическая активность кобальтовых и никелевых катализаторов в гидролизе боргидрида натрия при использовании в качестве источников водорода растворов гидрида и его таблетированной формы с катализатором

Анализируя кинетические данные с использованием метода Вант-Гоффа, было продемонстрировано, что порядок реакции меньше единицы (табл. 1), т. е. наблюдается слабая зависимость скорости генерации водорода от концентрации боргидрида натрия, особенно при испытании таблетированной смеси. Вероятно, основной причиной является ограниченное количество активных центров на поверхности катализатора, доступных для адсорбции боргидрид-аниона.

Таблица 1

Кинетические параметры газогенерации, полученные методом Вант-Гоффа

Каталитическая добавка	Источник водорода	Порядок реакции	Наблюдаемая константа реакции, с^{-1}
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Таблетка	0,23	0,0028
	Раствор	0,78	0,0018
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Таблетка	0,44	0,0009
	Раствор	0,63	0,0005

Принимая во внимание монослойный характер адсорбции BH_4^- , ее можно описать изотермой Ленгмюра. Тогда уравнение скорости гидролиза боргидрида натрия будет иметь следующий вид (кинетическая модель Ленгмюра–Хиншельвуда):

$$W_{\text{NaBH}_4} = \frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = k \frac{K_{\text{адс}} C_{\text{NaBH}_4}}{1 + K_{\text{адс}} C_{\text{NaBH}_4}},$$

где $K_{\text{адс}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$, k_1 – константа реакции между боргидрид-анионом и активным центром катализатора; k_{-1} – константа десорбции боргидрид-аниона с поверхности катализатора.

Интегрируя данное уравнение, получаем зависимость концентрации от времени при протекании каталитической реакции:

$$\left(C_{0, \text{NaBH}_4} - C_{\text{NaBH}_4} \right) + \frac{1}{K_{\text{адс}}} \ln \left(\frac{C_{0, \text{NaBH}_4}}{C_{\text{NaBH}_4}} \right) = kt.$$

Из этого уравнения видно, что если $K_{\text{адс}} > 1$, то скорость реакции описывается кинетическим уравнением нулевого порядка. При значении $K_{\text{адс}} \ll 1$, изменение концентрации реагента по мере протекания реакции будет происходить согласно кинетическому уравнению первого порядка. В рамках кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда были определены значения констант адсорбции для кобальтового и никелевого катализаторов при использовании в качестве источника водорода как предварительно приготовленного раствора, так и таблетированной водородгенерирующей композиции.

Таблица 2

Кинетические параметры газогенерации, полученные в рамках модели Ленгмюра–Хиншельвуда

Каталитическая добавка	Источник водорода	Константа адсорбции	R^2
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	раствор	2,75	0,996
	таблетка	22,5	0,999
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	раствор	0,0001	0,993
	таблетка	6	0,997

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что катализатор, контактирующий с кристаллическим гидридом в таблетке, способен более эффективно адсорбировать реагенты, чем катализатор, формирующийся только в растворе боргидрида натрия. При этом низкая активность никелевого катализатора обусловлена меньшей адсорбционной емкостью по отношению к боргидрид-аниону.

Был изучен гидролиз боргидрида натрия при допировании никелевого катализатора кобальтом. Предшественники активной фазы катализатора готовили совместным растворением гидратов хлоридов кобальта и никеля в воде с последующим выпариванием и сушкой при температуре 120 °С. Изучение газогенерации при варьировании соотношения никеля к кобальту в катализаторе позволило установить, что с ростом содержания кобальта увеличивается скорость реакции. Наблюдаемая закономерность сохраняется как при использовании предварительно приготовленного раствора для получения водорода (рис. 2,а), так и таблетированной формы боргидрида натрия с каталитической добавкой (рис. 2,б).

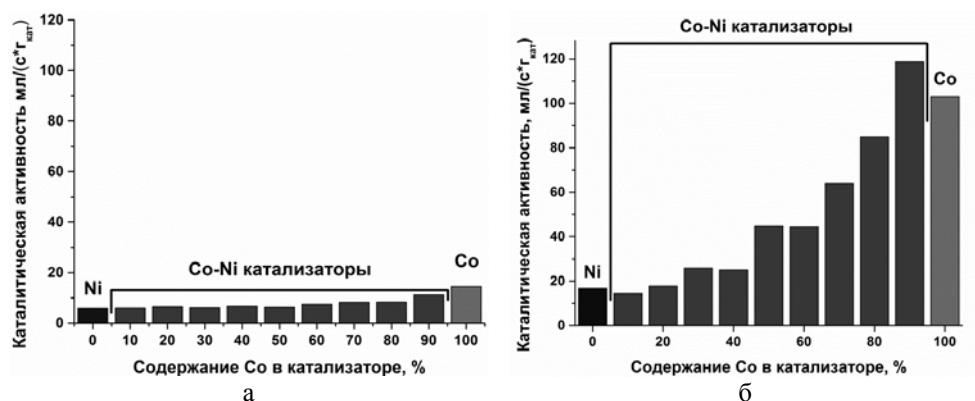


Рис. 2. Влияние соотношения никеля к кобальту на активность катализаторов при использовании в качестве источника водорода (а) предварительно приготовленного раствора боргидрида натрия и (б) таблетированной смеси этого гидрида с каталитической добавкой

Согласно кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда значения констант адсорбции увеличиваются при введении в состав никелевого катализатора кобальта (табл. 3). Таким образом, на каталитически активной поверхности повышается эффективность адсорбции боргидрид-аниона.

Таблица 3

Кинетические параметры газогенерации для катализаторов с разным содержанием кобальта и никеля при добавлении их в состав водородгенирующих композиций на основе боргидрида натрия (модель Ленгмюра–Хиншельвуда)

Катализатор	Константа адсорбции	Наблюдаемая константа реакции	R^2
100Ni	6	0,001360±0,000003	0,993
10Co90Ni	6	0,001130±0,000002	0,994
20Co80Ni	7	0,001240±0,000003	0,994
30Co70Ni	9	0,001490±0,000004	0,995
40Co60Ni	7	0,001810±0,000005	0,994
50Co50Ni	15	0,001860±0,000006	0,994
60Co40Ni	13	0,002070±0,000007	0,994
70Co30Ni	15	0,002560±0,000009	0,996
80Co20Ni	15,5	0,00332±0,00001	0,995
90Co10Ni	14	0,00522±0,00003	0,994
100Co	22,5	0,00312±0,00005	0,996

Из литературы известно, что скорость генерации водорода из растворов боргидрида натрия существенно зависит от природы соединения кобальта, выбранного в качестве предшественника активной фазы катализатора [42–44]. Таблетированные водородгенирующие композиции также были приготовлены с использованием разных соединений никеля и кобальта: хлоридов ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сульфатов ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ацетатов ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и оксидов (Co_3O_4 , Ni_2O_3). При добавлении к ним воды были получены следующие ряды активности:

для кобальтовых соединений – $\text{CoCl}_2 > \text{CoSO}_4 > \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \gg \text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 3);

для никелевых соединений – $\text{NiCl}_2 > \text{NiSO}_4 > \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \gg \text{Ni}_2\text{O}_3$ (рис. 4).

Согласно полученным данным, гидраты хлоридов кобальта и никеля продемонстрировали самую большую скорость генерации водорода.

Для объяснения результатов кинетических исследований кобальтовые катализаторы были изучены методом ПЭМ. Из рис. 5 видно, что под действием гидрида из солей кобальта образуются сферические рентгеноаморфные частицы, которые объединяются в рыхлые агрегаты под действием собственного магнитного момента. Анализ гистограмм распределения частиц по размеру указывает на уменьшение среднего размера частиц в следующем ряду: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{CoCl}_2 > \text{CoSO}_4$. Следовательно, формирующийся из сульфата

кобальта катализатор должен быть самым активным в реакции гидролиза боргидрида натрия. Однако это противоречит результатам кинетических исследований (рис. 3,б).

Возникшие противоречия могут быть обусловлены затруднением адсорбции боргидрид-аниона на каталитически активной поверхности. Согласно данным РФЭС (рис. 6) блокирующим агентом на поверхности катализатора может выступать элементарная сера, формирующаяся из сульфата кобальта. Ее образование под действием боргидрида натрия впервые было зафиксировано в настоящей работе. Кроме того, часть частиц сульфата кобальта не подверглась восстановлению (рис. 6). Таким образом, на поверхности катализатора присутствует как восстановленная форма серы (163,3 эВ), так и окисленная в виде сульфата кобальта (168,1 эВ). При этом мольное соотношение кобальта к сере составляет 7,7.

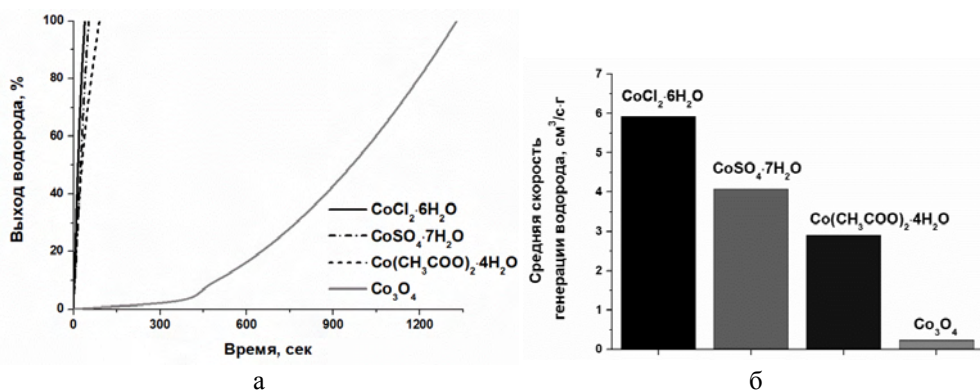


Рис. 3. Зависимость выхода водорода от времени (а) и средние значения скорости генерации водорода (б) при добавлении в состав твердой водородгенерирующей композиции на основе боргидрида натрия различных соединений кобальта. Температура 25 °С. Объем воды – 5 мл

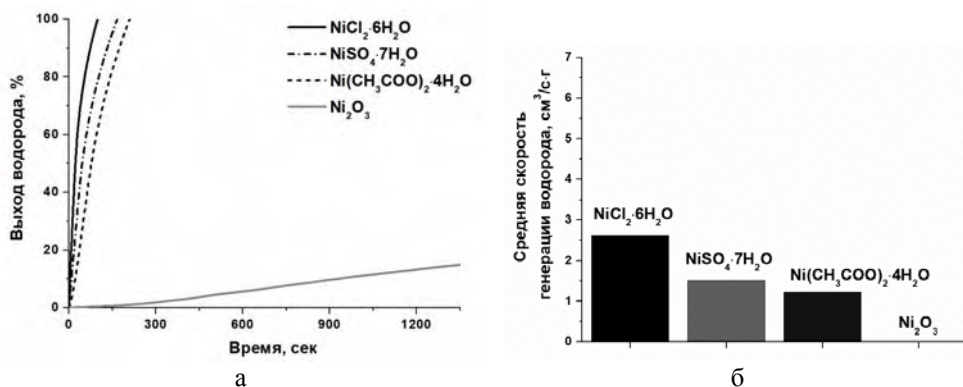


Рис. 4. Зависимость выхода водорода от времени (а) и средние значения скорости генерации водорода (б) при добавлении в состав твердой водородгенерирующей композиции на основе боргидрида натрия различных соединений никеля. Температура 25 °С. Объем воды – 5 мл

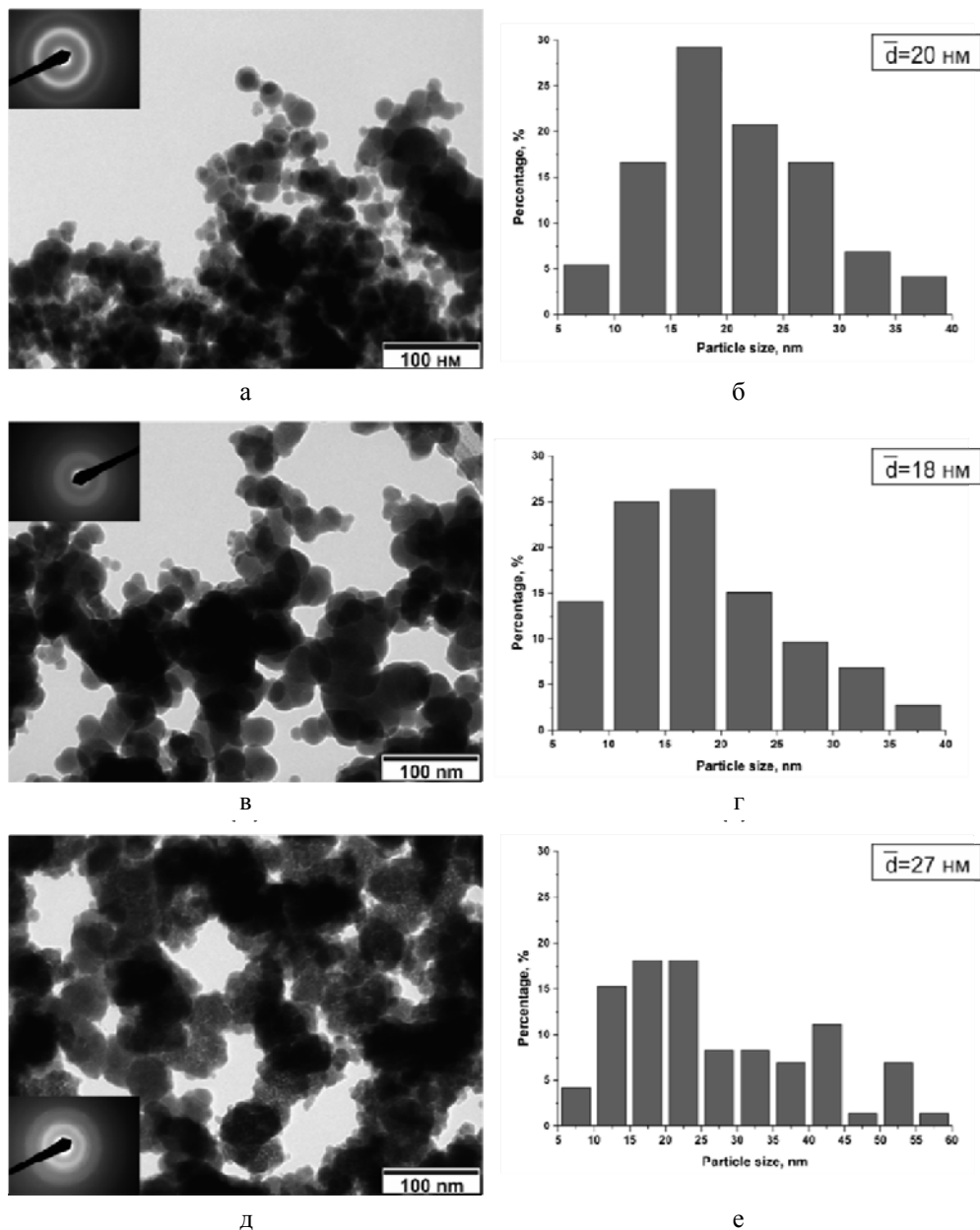


Рис. 5. Морфология и гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов, образующихся из хлорида (а, б), сульфата (в, г) и ацетата кобальта (д, е)

Следует отметить, что самая низкая скорость газогенерации наблюдается при добавлении в воду таблетированной смеси гидрида с оксидами кобальта (рис. 3,б) и никеля (рис. 4,б). Характерной особенностью гидролиза боргидрида натрия в присутствии оксида кобальта является наличие индукционного периода, в течение которого происходит формирование каталитически актив-

ной фазы, описанное в работе [45]. Через 6 минут скорость реакции начинает возрастать, но ее значения не достигают значений, характерных для катализаторов, образующихся из солей кобальта. По данным ПЭМ (рис. 7) после контакта с реакционной средой в образце присутствовали частицы исходного оксида кобальта и металлоподобные частицы с более выраженной контрастностью.

По-видимому, из оксида кобальта образуется небольшое количество активной фазы катализатора под действием боргидрида натрия, что и является основной причиной низкой скорости газогенерации (рис. 3,б).

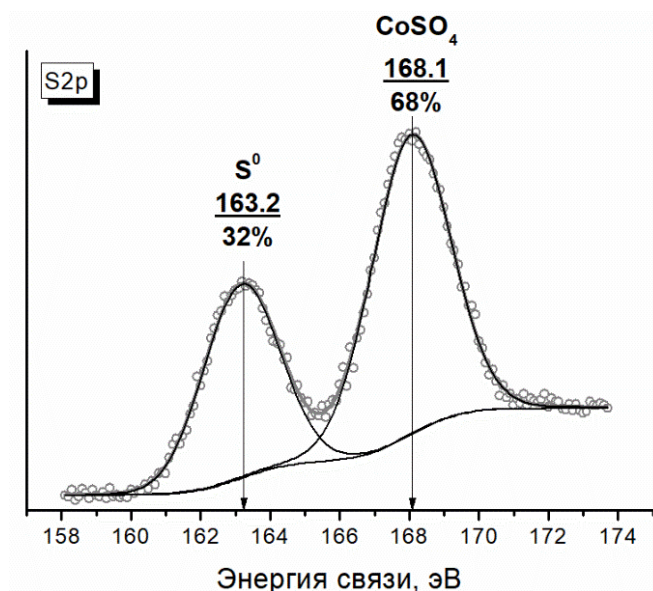


Рис. 6. Спектр РФЭС S2p линии для катализатора, формирующегося из сульфата кобальта в среде боргидрида натрия

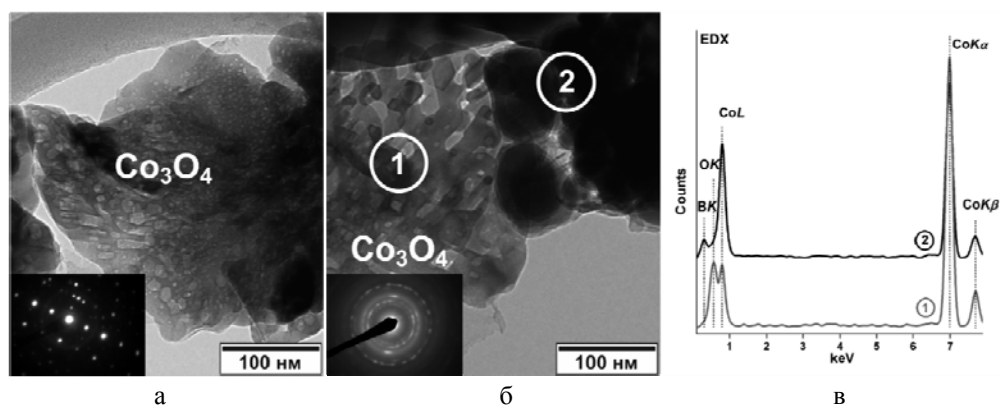


Рис. 7. Микрофотографии оксида кобальта до (а) и после (б) реакции, а также результаты EDX-анализа выбранных частиц образца, контактировавшего с реакционной средой (в)

В целом, выполненные исследования показали, что среди изученных соединений кобальта и никеля наиболее активная фаза формируется из хлоридов кобальта и никеля, поэтому их наиболее целесообразно вводить в состав таблетированных водородгенирующих композиций на основе боргидрида натрия, если необходимо получать водород с высокой скоростью.

Коммерчески доступные хлориды кобальта и никеля представляют собой гидратированную форму соли. Следовательно, в состав гидридсодержащей композиции добавляется вода, которая может привести к разложению гидрида при хранении. Дегидратация солей наблюдается при термической обработке в инертной атмосфере. Об удалении воды из образцов свидетельствуют данные ИК спектроскопии. В ИК спектре исходных солей $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8 и 9) присутствуют полосы поглощения (п.п.) соответствующие колебаниям воды. В низкочастотной области ИК спектра проявляются либрационные колебания (веерные, крутильные и маятниковые) молекул, координированных ионами металла. Широкая п.п. с центром тяжести при 1630 см^{-1} для соли никеля и при 1650 см^{-1} для соли кобальта относится к деформационным ножничным колебаниям воды, их обертона проявляется в области $3100\text{--}3250\text{ см}^{-1}$, что дает хорошо выраженное плечо п.п. $3185 \pm 5\text{ см}^{-1}$. Наличие п.п. 2070 и 2195 см^{-1} свидетельствует о проявлении суммы либрационных и деформационных колебаний молекул воды. Интенсивное поглощение в высокочастотной области с четко выраженными максимумами при 3190 и 3425 см^{-1} для солей никеля и при 3180 и 3410 см^{-1} для солей кобальта, относящиеся к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям воды, соответственно. Проявление полосы $3525 \pm 5\text{ см}^{-1}$ говорит о присутствии слабосвязанных молекул воды в кристаллогидрате, валентные колебания которых проявляются в диапазоне $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Термическая обработка гексагидратов хлоридов никеля и кобальта приводит к заметному уменьшению интенсивности поглощения в ИК спектрах, вследствие удаления воды из соли. При этом наблюдается трансформация интенсивного поглощения в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ в узкую симметричную п.п., что указывает на изоляцию молекул воды. Их колебательные степени свободы уменьшаются, так как количество п.п., обусловленных либрационными колебаниями, сокращается.

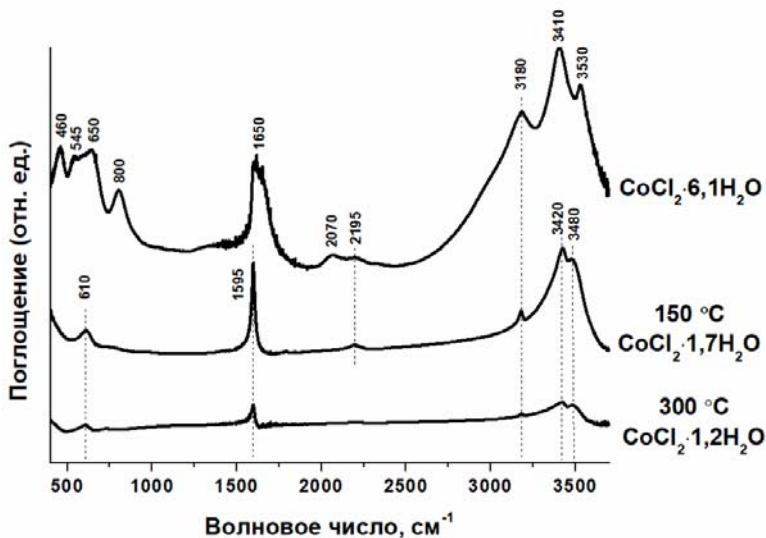


Рис. 8. ИК спектры гидрата хлорида кобальта и его частично дегидратированных форм

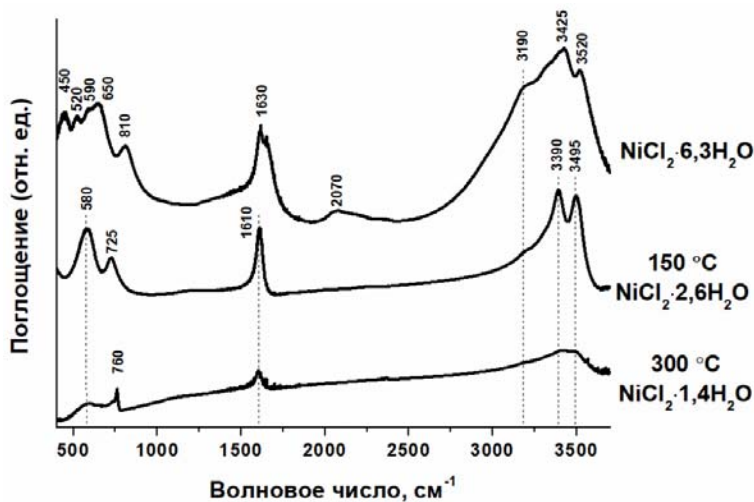


Рис. 9. ИК спектры гидрата хлорида никеля и его частично дегидратированных форм

Процесс дегидратации сопровождается изменением цвета солей, что указывает на изменение ближайшего окружения металла. По данным ЭСДО (рис. 10 и 11) в первую координационную сферу металла входит вода, удаляемая из гидратов хлоридов кобальта и никеля, так как в спектре исходных солей имеются п.п., которые можно отнести к d-d-переходам в шестикординированных аквакомплексах $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ согласно [46]. Наиболее интенсивной из них является п.п. при 430 нм (${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$). Ее мультиплетная структура обусловлена, главным образом, примешиванием запрещенных по спину переходов к дублетному состоянию, связанному преимущественно с ${}^2\text{G}$ и ${}^2\text{H}$. Второй d-d переход ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ очень слабый и проявля-

ется в виде плеча при 560 нм. Для шестикординированного никелевого аква-комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ характерны d-d переходы, разрешенные по спину:

$$300 \text{ нм} \quad {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P});$$

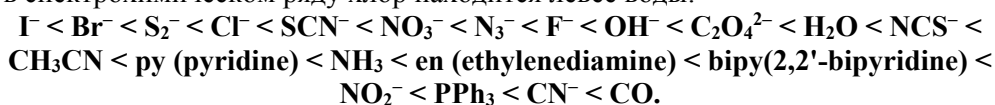
$$655 \text{ нм} \quad {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}.$$

Кроме того, заметно выделяются на их фоне два запрещенных по спину d-d перехода:

$$590 \text{ нм} \quad {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D});$$

$$365 \text{ нм} \quad {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}(\text{D}).$$

После термической обработки исходной соли положение п.п., отвечающее d-d-переходам, смещается в низкочастотную область, что свидетельствует о замещении воды ионами хлора в ближайшем окружении металла, так как в спектрохимическом ряду хлор находится левее воды:



Кроме того, для дегидрированного хлорида кобальта характерно появление п.п. слабой интенсивности при 670 нм, соответствующей d-d-переходу (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) в четырехкоординированном тетраэдрическом комплексе $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Помимо изменений, относящихся к d-d-переходам, наблюдается также сильный низкочастотный сдвиг полосы переноса заряда и рост ее интенсивности из-за выхода воды, координированной ионами кобальта. Таким образом, при термической обработке солей меняется природа лигандов в первой координационной сфере металла, а в случае хлоридов кобальта и симметрия, и чем выше температура, тем более выражены эти изменения.

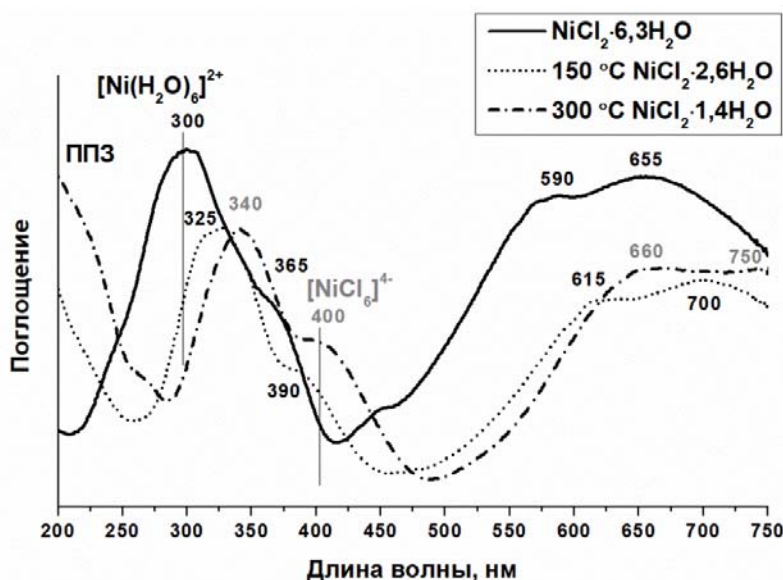


Рис. 10. ЭСДО спектры гидрата хлорида никеля и его частично дегидрированных форм

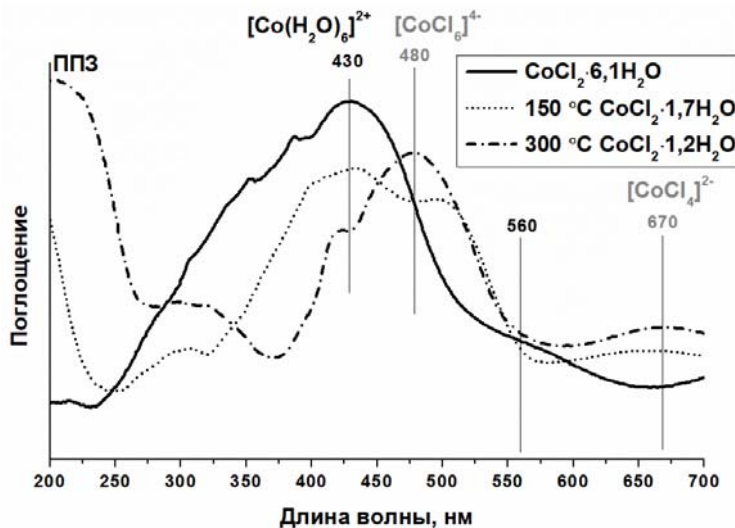


Рис. 11. ЭСДО спектры гидрата хлорида кобальта и его частично дегидратированных форм

Была проведена оценка влияния дегидратации хлоридов кобальта и никеля на скорость газогенерации при добавлении в воду таблетированных водородгенерирующих композиций на основе боргидрида натрия, содержащих гидраты хлориды кобальта и никеля с разным количеством воды. Было отмечено, что с уменьшением воды в соли скорость реакции возрастает (рис. 12). Даже при расчете каталитической активности на грамм металла эта тенденция сохраняется (табл. 4).

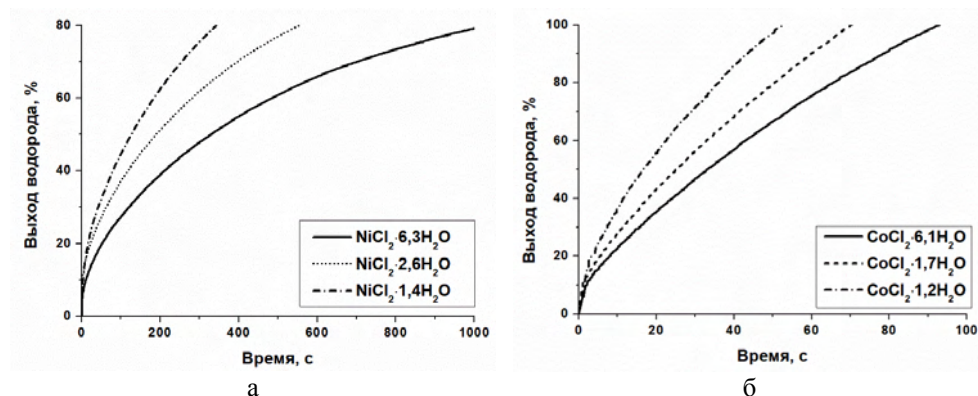


Рис. 12. Кинетические закономерности газогенерации при добавлении в воду твердфазных композиций на основе боргидрида натрия, содержащих гидраты хлоридов (а) никеля и (б) кобальта с разным количеством воды

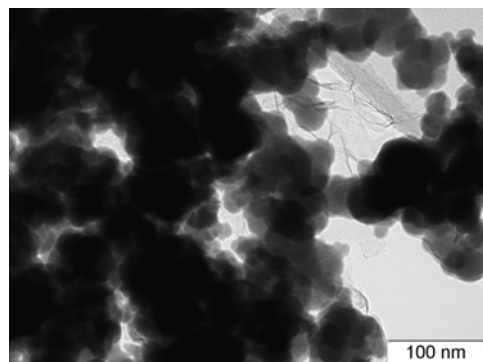
Учитывая данные ЭСДО можно предположить, что причиной наблюдаемой закономерности является ослабление поля лиганда за счет частично замещения воды ионами хлора в ближайшем окружении кобальта (рис. 10 и 11), приводящее к образованию активного компонента с меньшим размером частиц (рис. 13).

Таблица 4

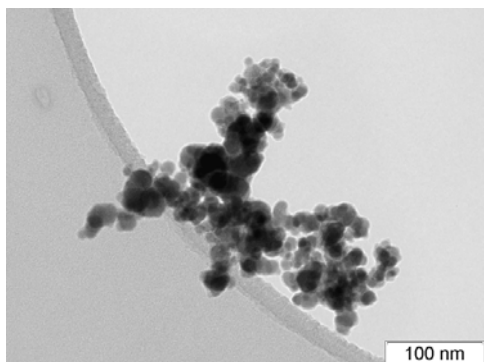
Кинетические параметры газогенерации при добавлении в композиции на основе боргидрида натрия хлоридов кобальта и никеля с разным содержанием воды

Каталитическая добавка	Масса таблетки, г	Масса металла, г	Каталитическая активность, $\text{см}^3\text{H}_2/\text{с}\cdot\text{гMe}$	Порядок реакции (n) ¹
гидраты хлорида кобальта				
$\text{CoCl}_2\cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$	0,0495	0,0024	118	0,5
$\text{CoCl}_2\cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$	0,0525	0,0039	135	0,6
$\text{CoCl}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$	0,0573	0,0045	152	1,0
гидраты хлорида никеля				
$\text{NiCl}_2\cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$	0,0502	0,0024	23	0,4
$\text{NiCl}_2\cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$	0,0551	0,0037	27	0,8
$\text{NiCl}_2\cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$	0,0537	0,0041	34	0,9

¹— определен методом Вант-Гоффа.



а



б

Рис. 13. Микрофотографии частиц каталитически активной фазы, формирующейся из (а) $\text{CoCl}_2\cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ и (б) $\text{CoCl}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что переход от предварительно приготовленных растворов боргидрида натрия как источников водорода к твердфазным водородгенерирующим композициям, содержащим этот гидрид и каталитические добавки, обеспечивает не только стабильное хранение без потери водорода, но и более высокие скорости газогенерации. Было установлено, что скорость газогенерации зависит от природы соединения кобальта и никеля, вводимых в состав гидридсодержащей композиции. Гидраты хлоридов кобальта и никеля продемонстрировали наибольшую активность в гидролизе боргидрида натрия, которая возрастает с удалением воды из солей, что привело к увеличению дисперсности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00599).

Список литературы

1. Catarina R. Matos, Júlio F. Carneiro, Patrícia P. Silva. Overview of Large-Scale Underground Energy Storage Technologies for Integration of Renewable Energies and Criteria for Reservoir Identification // *Journal of Energy Storage*. 2019, vol. 21, p. 241–258.
2. Abdalla A. M., Hossain S., Nisfindy O. B., Azad A. T., Dawood M., Azad A. K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: a review // *Energy Conversion and Management*. 2018, vol. 165, p. 602–627.
2. Zacharia R., Rather S. U. Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials // *Journal of Nanomaterials*. 2015, vol. 9, p. 1–18.
3. Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H. Hydrogen storage: materials, methods and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, N 50, p. 457–469.
4. Durbin D. J., Malardier-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, vol. 38, N 34, p. 14595–14517.
5. Pukazhselvan D., Kumar V., Singh S. K. High capacity hydrogen storage: Basic aspects, new developments and milestones // *Nano Energy*. 2012, vol. 1, N 4, p. 566–589.
6. Mohtadi R., Remhof A., Jena P. Complex metal borohydrides: multifunctional materials for energy storage and conversion // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2016, vol. 28, 353001.
7. Ley M. B., Jepsen L. H., Lee Y.-S., Cho Y. W., Bellosta Von Colbe J. M., Dornheim M., Rokni M., Jensen J. O., Sloth M., Filinchuk Y., Jørgensen J. E., Besenbacher F., Jensen T. R. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives // *Materials Today*. 2014, vol. 17, N 3, p. 122–128.
8. Yadav M., Xu Q. Liquid-phase chemical hydrogen storage materials // *Energy Environ Science*. 2012, vol. 5, p. 9698–9725. P. Chen. In *Comprehensive Renewable Energy: Fuel Cells and Hydrogen Technology*. (Ed. A. Sayigh). Elsevier Ltd., Amsterdam, 2012, p. 157.
9. Li H.-W., Yan Y., Orimo S.-I., Züttel A., Jensen C. M. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // *Energies*. 2011, vol. 4, p. 185–214.
10. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, vol. 407, p. 249–255.
11. Graetz J., Reilly J. J., Yartys V. A., Maehlen J. P., Bulychev B. M., Antonov V. E., Tarasov B. P., Gabis I. E. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, S. 2, p. S517–S528.

12. Milanese Ch., Garroni S., Gennari F., Marini A., Klassen T., Dornheim M., Pistidda C. Solid State Hydrogen Storage in Alanates and Alanate-Based Compounds: A Review // *Metals*. 2018, vol. 8, 567, p. 15.
13. Zidan R. A., Takara S., Hee A. G., Jensen C. M. Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminum hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, vol. 285, p. 119–122.
14. Demirci U. B. About the Technological Readiness of the H₂ Generation by Hydrolysis of B(–N)–H Compounds // *Energy Technology*. 2018, vol. 6, N 3, p. 470–486.
15. Sang W., Li L., Gao R., Wang C., Yang X. Progress in Catalyst Support for Hydrogen Generation of Ammonia Borane // *Materials Review*. 2017, vol. 31, N 9, p. 27–33.
16. Rossin A., Peruzzini M. Ammonia-Borane and Amine-Borane Dehydrogenation Mediated by Complex Metal Hydrides // *Chemical Reviews*. 2016, vol. 116, N 15, p. 8848–8872.
17. Au M., Jurgensen A. Modified Lithium Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, vol. 110, p. 7062–7067.
18. Frankcombe T. J. Proposed Mechanisms for the Catalytic Activity of Ti in NaAlH₄ // *Chemical Reviews*. 2012, vol. 112, N 4, p. 2164–2178.
19. Si X. L., Sun L. X., Xu F., Jiao C. L., Li F., Liu S. S., Zhang J., Song L. F., Jiang C. H., Wang S., Liu Y. L., Sawada Y. Improved hydrogen desorption properties of ammonia borane by Ni-modified metal-organic frameworks // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, vol. 36, p. 6698–6704.
20. Varin R. A., Zbroniec L., Czujko T., Wronski Z. S. The effects of nanonickel additive on the decomposition of complex metal hydride LiAlH₄ (lithium alanate) // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, vol. 36, N 1, p. 1167–1176.
21. Jr C. W. J., Brinkman K. S., Gray J. R., Cortes-Concepcion J. A., Anton D. L. Fundamental environmental reactivity testing and analysis of the hydrogen storage material 2LiBH₄·MgH₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, N 3, p. 1371–1381.
22. Fakioğlu, E., Yürüm, Y., Veziroğlu, T. N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004, vol. 29, N 13, p. 1371–1376.
23. Arkhangelskii I. V., Tarasov B. P., Kravchenko O. V., Kirakosyan G., Tsvetkov M. V., Solovov M. V., Dobrovolskii Yu. A., Shihovzev A. V. Thermoanalytical and NMR investigation of NaBH₄ × 2H₂O thermolysis process // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, vol. 132, N 1, p. 155–163.
24. Kim H. J., Shin K.-J., Kim H.-J., Han M. K., Kim H., Shul Y.-G., Jung K. T. Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, vol. 35, p. 12239–12245.

25. Akdim O., Demirci U. B., Miele P. Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, vol. 34, p. 7231–7238.
26. Balbay A., Sahin O. Hydrogen production from sodium borohydride in boric acid water mixtures // *Energy Sources, Part A*. 2014, vol. 36, p. 1166–1174.
27. Akkuş M. S., Murathan H. B., Özgür D. Ö., Özkan G., Özkan G. New insights on the mechanism of vapour phase hydrolysis of sodium borohydride in a fed-batch reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, vol. 43, p. 10734–10740.
28. Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell // *Fuel Cells*. 2010, vol. 10, p. 335–350.
29. Brack P., Dann S. E., Upul Wijayantha K. G. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions. *Energy Science and Engineering*. 2015, vol. 3. Issue 3, p. 174–188.
30. Netskina O. V., Filippov T. N., Komova O. V., Simagina V. I. Hydrogen generation by acidic and catalytic hydrolysis of sodium borohydride // *Catalysis for Sustainable Energy*. 2018, vol. 5, p. 41–45.
31. Demirci U. B., Akdim O., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hydrolysis: A short review and a research perspective // *Science China Chemistry*. 2010, vol. 53, N 9, p. 1870–1879.
32. Sun H., Meng J., Jiao L., Cheng F., Chen J. A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2018, vol. 5, N 4, p. 760–772.
33. Moon G. Y., Lee S. S., Lee K. Y., Kim S. H., Song K. H. Behavior of hydrogen evolution of aqueous sodium borohydride solutions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, vol. 14, N 1, p. 94–99.
34. Minkina V. G., Shabunya S. I., Kalinin V. I., Martynenko V. V., Smirnova A. L. Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, vol. 33, p. 5629–5635.
35. Minkina V. G., Shabunya S. I., Kalinin V. I., Martynenko V. V., Smirnova A. L. Stability of alkaline aqueous solutions of sodium borohydride // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, vol. 37, N 4, p. 3313–3318.
36. Liu B. H., Li Z. P., Suda S. Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 468, p. 493–498.
37. Liu C.-H., Kuo Y.-C., Chen B.-H., Hsueh C.-L., Hwang K.-J., Ku J.-R., Tsau F., Jeng M.-S. Synthesis of solid-state NaBH_4/Co -based catalyst composite for hydrogen storage through a high-energy ball-milling // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, vol. 35, p. 4027–4040.

38. Нецкина О. В., Кайль Н. Л., Комова О. В., Симагина В. И. Твердая водородгенерирующая композиция на основе боргидрида натрия: изучение генерации водорода в воде, взятой из разных источников // Ползуновский вестник. 2017, № 3, с. 149–153.
39. Patel N., Fernandes R., Miotello A. Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution // Journal of Catalysis. 2010, vol. 271, N 2, p. 315–324.
40. Kibar M. E., Engintepe E., Özdemir E., Kaplan Ö., Çelik C., Akın A. N. Effect of morphology of activated carbon supports for cobalt boride catalysts on the hydrolysis reaction of sodium borohydride // International Journal of Chemical Kinetics. 2018, vol. 50, N 12, p. 839–845.
41. Oh T. H., Kwon S. Effect of manufacturing conditions on properties of electroless deposited Co-P/Ni foam catalyst for hydrolysis of sodium borohydride solution // International Journal of Hydrogen Energy. 2012, vol. 37, N 21, p. 15925–15937.
42. Akdim O., Demirci U. B., Muller D., Miele P. Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride // International Journal of Hydrogen Energy. 2009, vol. 34, N 6, p. 2631–2637.
43. Yan C., Fang Z., Guo C., Huang S., Luo W., Li W. Hydrogen Generation from sodium borohydride catalyzed by cobalt(II) acetate // Asian Journal of Chemistry. 2015, vol. 27, N 4, p. 1279–1282.
44. Liu B. H., Li Q. A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis // International Journal of Hydrogen Energy. 2008, vol. 33, N 24, p. 7385–7391.
45. Simagina V. I., Komova O. V., Ozerova A. M., Netskina O. V., Odegova G. V., Kellerman D. G., Bulavchenko O. A., Ishchenko A. V. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // Applied Catalysis A: General. 2011, vol. 394, p. 86–92.
46. Lever, A. B. P. Inorganic electronic spectroscopy/ Elsevier: Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1984.

Hydrogen-generating compositions based on sodium borohydride

O. V. Netskina, P. P. Povelitsin, O. V. Komova, V. I. Simagina

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
netskina@catalysis.ru

Hydrogen generation at ambient temperatures without additional heating is the main challenge of hydrogen economy since fuel cells must be operated in different climatic zones. The use of solid hydrogen-generating compositions based on sodium borohydride can overcome the problems of not only compact storage of hydrogen, but also its supply even at low temperatures. Due to the presence of catalytic additives of cobalt and nickel salts, the gas generation begins immediately after addition of water from any natural source. In this work the influence of nature of salts of cobalt and nickel and their ratio on the rate of hydrogen generation was studied. It was shown that the hydrates of chlorides of cobalt and nickel were characterized by the highest activity in the hydrolysis of sodium borohydride among the other metal chlorides. The rate of the process is increased under removal of water from salts. It leads to increase of dispersity of catalyst reduced in the reaction medium.

УДК 54.055; 546.112; 66.040

Гидридные технологии в процессах получения пористых металлов

**А. А. Кузнецов, Н. В. Анфилов, П. Г. Бережко, В. В. Ярошенко,
А. Ю. Постников, М. В. Царев, В. В. Мокрушин,
И. К. Кремзуков, Д. Г. Иванов, Е. В. Забавин, А. В. Сисяев,
П. Е. Половинкин, В. А. Симанов, А. В. Соломонов,
И. А. Царева, И. Л. Малков**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
tsarev@dep19.vniief.ru

Представлен опыт РФЯЦ-ВНИИЭФ в применении гидридных технологий в процессах получения пористых металлов. Рассмотрено использование гидридов в качестве порообразователей, обеспечивающих получение пористой структуры в расплаве металла, в качестве исходного сырья при получении пористых образцов методом спекания, а также в качестве промежуточных продуктов, позволяющих измельчать пластичные металлы с целью дальнейшего спекания мелкодисперсных порошков.

Введение

Изделия из пористых металлов применяются в различных областях науки и техники. Уникальное сочетание малой плотности и механической прочности обуславливает их широкое использование в строительстве и автомобилестроении, а также в технологических отраслях промышленности, например, в качестве материалов для изготовления фильтров, электродов, носителей для катализаторов и так далее [1–3]. Существующие технологии получения пористых металлов (металлических пен) весьма разнообразны, и выбор оптимальной технологии зависит от природы металла и от требований, предъявляемых к конечным изделиям. Пены можно получать вспениванием расплава металла пропускаемым через него газом, заливкой расплава в матрицу из пористых сфер, осаждением ионов металла из раствора или паров металла из газовой фазы и так далее [2, 3]. При этом целый ряд преимуществ

дает использование гидридных технологий, зачастую позволяющих существенно упростить и удешевить отдельные стадии изготовления пористых образцов.

В настоящем докладе рассмотрены три направления использования гидридных технологий, которые были реализованы в РФЯЦ-ВНИИЭФ при решении конкретных прикладных задач, связанных с получением пористых металлов (рис. 1). В частности, описано использование порошков гидридов металлов в качестве порообразователей, разлагающихся в расплаве требуемого металла с выделением водорода, и обеспечивающих после остывания получение требуемой пористой структуры конечного изделия [4, 5]. По сравнению с барботированием газа через расплав добавки гидридов позволяют значительно повысить технологичность процесса изготовления пены и получить изделия с регулярной пористой структурой. Также рассмотрено использование порошков гидридов металлов непосредственно в качестве исходного сырья для получения пен, которое подвергают термической обработке после засыпания в форму заданной геометрии [6, 7]. При этом выделяющийся при термическом разложении гидридов водород препятствует уменьшению объема образца при спекании, что позволяет достигать плотности конечных изделий, близкой к насыпной плотности исходного порошка гидрида. Еще одно направление, описанное в докладе, это использование метода гидрирования-дегидрирования для достижения требуемой степени измельчения пластичных металлов, порошки которых являются исходным сырьем для получения металлических пен путем спекания прессованных образцов [2]. Этот метод позволяет получать порошки с заданным распределением частиц по размерам, что обеспечивает возможность регулирования пористой структуры конечных изделий за счет спекания определенной фракции порошка.



Рис. 1. Использование металлических гидридов в процессах получения пористых металлов в работах РФЯЦ-ВНИИЭФ

Использование гидридов металлов в качестве порообразователей при получении алюминиевых пен

В данном подразделе кратко изложены результаты работы, выполненной сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ и Всероссийского института легких сплавов (ОАО «ВИЛС», г. Москва), целью которой являлась разработка экономически эффективной технологии получения образцов пористого алюминия с однородной структурой, позволяющей варьировать морфологию пор путем изменения параметров технологического процесса. За основу была взята известная схема [2] получения пористого алюминия путем введения в расплавленный металл порошка порообразователя, активно разлагающегося с выделением газа, вспенивающего расплавленную массу. Последующее охлаждение расплава позволяет получать металлическую пену, характеризующуюся достаточно высокой однородностью структуры. В качестве порообразователя в работе использовали порошок гидрида титана [4, 5] как наиболее доступный и дешевый материал, имеющий высокое удельное содержание водорода.

При проведении пробных опытов по получению пен по указанной схеме были выявлены следующие основные проблемы, требующие решения:

- сложность равномерного распределения порообразователя и (в некоторых случаях) тугоплавких армирующих агентов в объеме расплавленного алюминия из-за плохой смачиваемости вводимых добавок и высокой вязкости расплава;

- потеря газа гидридом титана в процессе его распределения в расплавленном металле из-за склонности к быстрому разложению при температурах, близких к температуре плавления алюминия, что негативно сказывается на однородности пены;

- высокая себестоимость конечных образцов требуемой геометрии в случае наличия стадии механической обработки получаемой алюминиевой пены.

Для преодоления этих трудностей и достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- подобрать оптимальный способ модификации порообразователя, позволяющий повысить его термостойкость;

- обеспечить равномерное распределение модифицированного порообразователя в объеме расплавленного алюминия;

- исключить стадию механической обработки пены для снижения себестоимости получения конечных образцов;

- обеспечить возможность регулирования структуры и морфологии пены направленным и контролируемым изменением какого-либо технологического фактора.

В процессе выполнения работы эти задачи были решены следующим образом.

В качестве основного пути повышения термостойкости порообразователя в настоящей работе рассматривалась пассивация гидрида титана кислородом воздуха, приводящая к образованию на поверхности частиц оксидных и оксогидридных покрытий, препятствующих выделению водорода при повышенных температурах [4, 5]. В ходе работы предстояло установить оптимальный режим окисления мелкодисперсного TiH_2 (средний размер частиц ~ 7 мкм по данным оптической микроскопии), позволяющий повысить термостойкость порошка при максимальном сохранении удельного содержания водорода.

После проведения соответствующих исследований (рис. 2, 3) было установлено, что оптимальный и хорошо воспроизводимый результат достигается при окислении порошка кислородом воздуха в тонком слое (россыпью) при температуре $\sim 440^\circ\text{C}$ в течение одного часа. Скорость термического разложения TiH_2 , частично окисленного в данном режиме, заметно снижается, при этом удельное содержание водорода в порошке остается достаточно высоким, что существенным образом улучшает его свойства как порообразователя. Подробный анализ полученных данных проведен в работах [4, 5, 8].

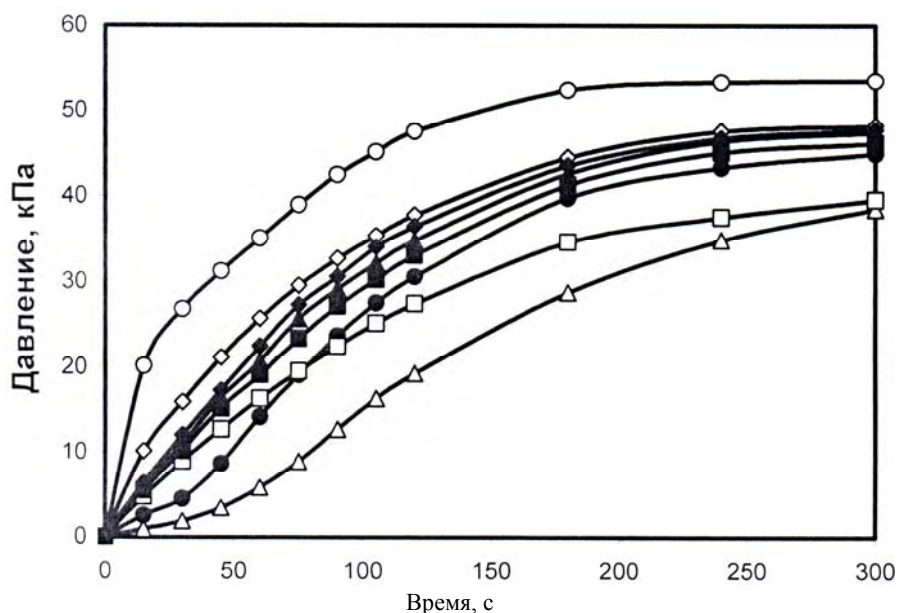


Рис. 2. Зависимости давления водорода от времени в процессе термического разложения при 700°C образцов TiH_2 , окисленных в разных режимах: ○ – исходный TiH_2 ; □ – 540°C , 1 ч; △ – 520°C , 3 ч; ● – 520°C , 1 ч; ■ – 500°C , 1 ч; ◆ – 480°C , 1 ч; ▲ – 460°C , 1 ч; ◇ – 440°C , 1 ч

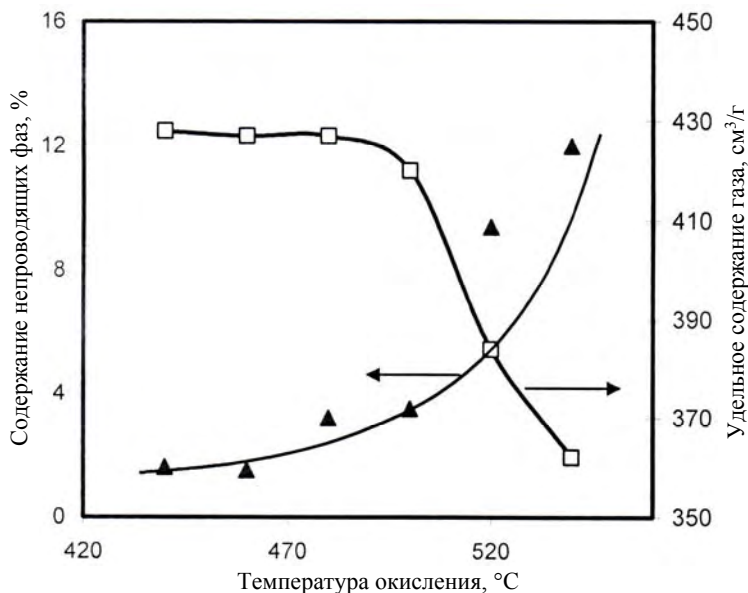


Рис. 3. Зависимости объемного содержания непроводящих (преимущественно оксидных и оксигидридных) фаз (▲) и удельного содержания газа в окисленных образцах TiH_2 (□) от температуры их окисления

Сложность равномерного распределения порообразователя в объеме расплавленного алюминия приводит к необходимости длительного перемешивания металлической матрицы, во время которого TiH_2 теряет основную часть газа, что, в конечном итоге, негативно сказывается на качестве пены [4]. Для нивелирования данного эффекта был предложен способ [9] ввода порообразователя в систему, заключающийся в замешивании TiH_2 не в расплавленный алюминий (или требуемый «базовый» сплав на основе алюминия), а во «вспомогательный» сплав, который имеет меньшую температуру плавления (например, сплав Al-Mg). Из-за более низкой температуры плавления «вспомогательного» сплава степень разложения порообразователя после его перемешивания существенно ниже. Далее после охлаждения и дробления «вспомогательного» сплава его частицы замешиваются в расплав алюминия (или требуемого «базового» сплава), при этом вследствие близости свойств «растворителя» и «растворяемого вещества» однородное распределение частиц порообразователя достигается гораздо быстрее по сравнению с прямым замешиванием TiH_2 в этот расплав. В результате такой подход позволяет существенно снизить степень разложения порообразователя при его однородном распределении в металлической матрице, что, в итоге, оказывает положительное влияние на качество получаемой пены [9].

Для исключения стадии механической обработки пены и значительного снижения себестоимости конечных образцов было предложено изготавливать и использовать полуфабрикаты – «прекурсоры» (рис. 4). Суть этого подхода заключается в том, что после равномерного распределения порообразователя в объеме расплава проводят его экструзию, и полученные в результате экстру-

дирования алюминиевые гранулы – «прекурсоры» быстро охлаждают, не допуская активного пенообразования. Для изготовления требуемого образца необходимое количество гранул, содержащих частично разложившийся гидрид титана, засыпают в форму заданной геометрии, где проводят окончательное вспенивание «прекурсоров» [2, 4]. Таким образом, получение готовых изделий из вспененного алюминия осуществляют по технологии, близкой к технологии металлического литья.

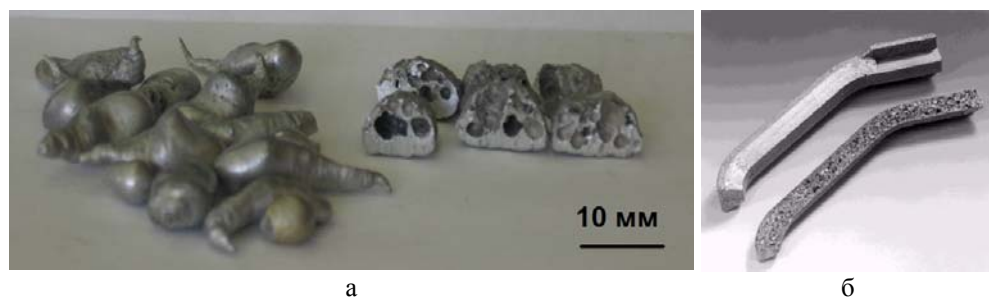


Рис. 4. «Прекурсоры» [5], представляющие собой алюминиевые гранулы с частично разложившимся TiH_2 (а), и пример изделий [10], полученных вспениванием «прекурсоров» (б)

Кроме того, в результате проведенных опытов было установлено, что регулирование структуры и морфологии пены возможно за счет изменения давления над металлическим расплавом [4]. В частности, повышение давления водорода или инертного газа над расплавом алюминия способствует образованию более однородной пористой структуры образца за счет замедления скорости его «распухания» на начальных стадиях вспенивания, а также снижает вероятность коагуляции пор на завершающих стадиях процесса (рис. 5, а).

Опытные образцы алюминиевой пены, полученные по разработанной технологии на экспериментальной базе ОАО «ВИЛС», представлены на рис. 5, б.

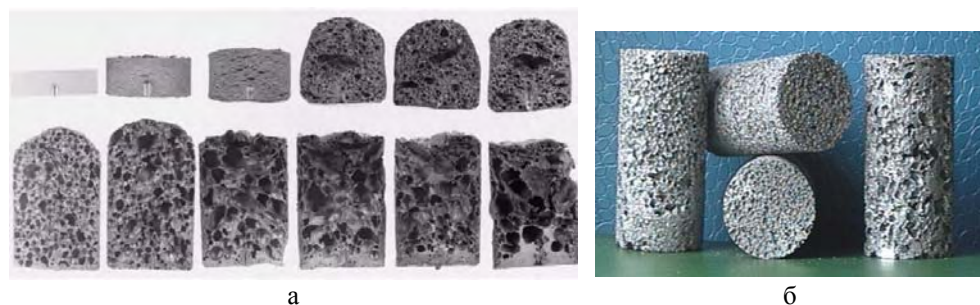


Рис. 5. Стадии вспенивания алюминиевых образцов с использованием TiH_2 [11] (а) и образцы полученных алюминиевых пен [4, 5] (б)

Таким образом, коллективом специалистов РЯЦ-ВНИИЭФ и ОАО «ВИЛС» была разработана перспективная технология получения образцов пористого алюминия с различной структурой и морфологией пор (рис. 6)

с использованием в качестве порообразователя пассивированного гидрида титана. Основные преимущества технологии заключаются в отсутствии стадии механической обработки пены и снижении преждевременной потери водорода гидридом титана при его введении в расплав алюминия.

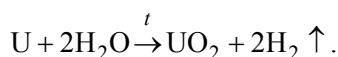


Рис. 6. Схема получения образцов из алюминиевой пены с использованием TiH_2 , разработанная сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ и ОАО «ВИЛС»

Получение пористых образцов урана с использованием гидрида урана

В данном подразделе изложены результаты работы [6, 7], выполненной сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ, целью которой являлась разработка технологии получения образцов урана заданной геометрии для проведения экспериментов по ударной сжимаемости материалов [12, 13]. Образцы для опытов должны обладать однородной пористой структурой и иметь относительную пористость не менее 60 %.

При анализе различных способов решения поставленной задачи принималась во внимание сложность работы с расплавом урана из-за относительно высокой температуры плавления металла (1133 °C). Кроме того, получение пористой структуры путем введения в объем металла водорастворимых порообразователей в данном случае осложнено возможностью химического взаимодействия урана с водой, протекающего по реакции:



При этом имеющийся опыт сотрудников РФЯЦ-ВНИИЭФ свидетельствовал о том, что получать пористые образцы урана, исключив работу с его расплавом, можно путем спекания металлического порошка, однако из-за «усадки» материала при спекании этот путь не позволяет добиться требуемой пористости.

В результате для экспериментальной отработки была выбрана схема получения пористых образцов путем термоллиза и спекания мелкодисперсного порошка гидрида урана, помещенного в форму заданной геометрии (рис. 7). При выборе данной схемы предполагалось, что выделяющийся при разложении гидрида водород будет препятствовать «усадке» материала при спекании, что позволит достигнуть плотности образцов, близкой к насыпной плотности исходного порошка. При этом пористость спеченных образцов можно будет варьировать за счет изменения фракционного состава исходного порошка гидрида. Следует отметить, что в литературе имеются упоминания о похожих способах получения ряда пористых металлов [14, 15], которые, однако, не могут быть напрямую использованы для решения поставленной задачи из-за совокупности физико-химических свойств урана и его соединений, а также необходимости достижения высокой пористости конечных образцов. Кроме того, при осуществлении процесса следует учитывать требования, предъявляемые к работе с токсичными и пирофорными материалами, к которым относится мелкодисперсный порошок гидрида урана, поэтому все технологические операции необходимо осуществлять в замкнутом объеме.



Рис. 7. Выбранная схема получения образцов пористого урана

Пробные эксперименты по проверке работоспособности выбранной схемы проводили с использованием малых навесок порошка гидрида урана, полученного по реакции урана с водородом. Порошок засыпали в реакционную камеру, которую размещали на вакуумной установке (рис. 8), где далее проводили ее вакуумирование с последующим термоллизом и спеканием материала. Сборку и разборку камеры проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона.

Результаты пробных экспериментов подтвердили принципиальную возможность достижения требуемой пористости образцов по выбранной схеме, однако для ее полномасштабной практической реализации необходимо было решить следующие задачи:

- снизить вероятность возникновения трещин и других макродефектов в пористых образцах вследствие механических напряжений, возникающих при термической обработке материала;
- исключить возникновение локальных перегревов материала в процессе термообработки, которые могут приводить к резкому повышению давления внутри сборки, становясь причиной последующего появления дефектов в структуре образцов;
- исключить «вынос» частиц порошка потоком выделяющегося газа, что приводит к снижению однородности получаемых образцов и загрязнению установки.

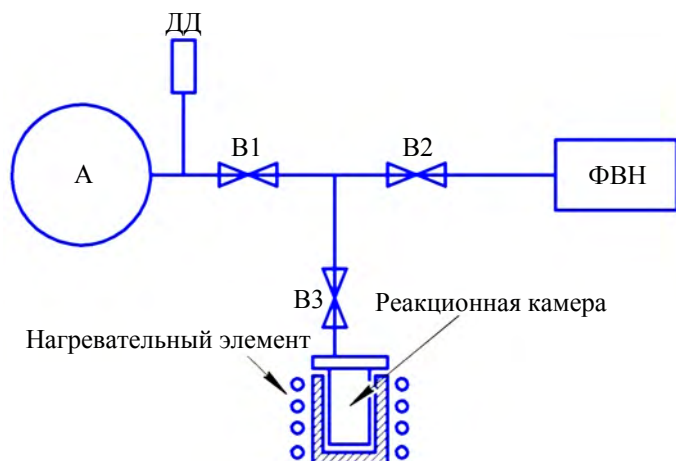


Рис. 8. Схема вакуумной установки: А – емкость для отвода газа, В1 – В3 – вакуумные вентили, ДД – датчик давления, ФВН – форвакуумный насос

Для этого был принят ряд конструктивных и технологических решений [7]. Для исключения возможности увеличения объема образца выше заданных размеров и снижения вероятности образования трещин и пустот в материале вследствие выделения газа, исходный порошок размещали в сборки требуемой геометрии, изготовленные из водородостойкого сплава. Это позволило изначально задавать и жестко фиксировать геометрические размеры получаемых образцов, сохранив их неизменными на протяжении всех стадий технологического процесса. Пример сборки, использованной в работе для получения образцов сферической формы, представлен на рис. 9.

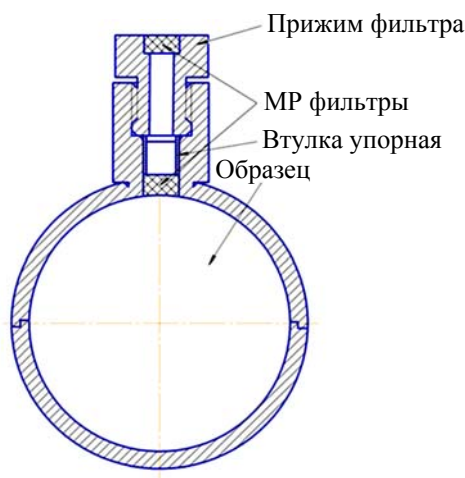


Рис. 9. Сборка для получения сферических образцов пористого урана, состоящая из двух соединенных полусфер

Для снижения вероятности появления макродефектов в структуре получаемых образцов также необходимо было исключить локальные перегревы материала, которые сопровождались резким неконтролируемым ростом давления в системе, регистрируемым датчиком ДД (рис. 8). Как показали пробные опыты, такие «скачки» давления периодически возникали на начальных стадиях разложения гидрида даже при относительно медленных скоростях нагрева. Для предотвращения этого эффекта было принято решение осуществлять непрерывный нагрев вакуумированной сборки до момента роста давления по датчику ДД, после чего переходить на ступенчатый подъем температуры с шагом $\sim 10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой на каждой ступени до прекращения выделения газа. Спекание порошка решено было проводить после завершения ступенчатого обезгаживания путем длительной выдержки сборки при температуре $760\text{ }^{\circ}\text{C}$, выбранной исходя из анализа данных о свойствах урана и его соединений. Кроме того, для предупреждения «скачков» давления в системе, а также исключения «выноса» частиц порошка потоком водорода, в выходном отверстии используемыхборок размещали спрессованные металло-резиновые фильтры (рис. 9). Пропускная способность фильтров подбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, ограничить максимальную скорость отвода выделяющегося газа из формы в процессе термолиза гидрида, а, с другой стороны, обеспечить приемлемую скорость вакуумирования пористой среды перед началом нагрева сборки.

Использование предложенной схемы позволило получать образцы из урана заданной геометрии с относительной пористостью до $\sim 70\%$, имеющие, по данным рентгенографического анализа, достаточно однородную пористую структуру. Однако основным недостатком данной схемы являлась большая длительность процесса, осуществляемого в непрерывном режиме (несколько суток), что создавало неудобство при ее практическом использовании. С целью установления возможности прерывания технологического цикла и реализации предложенной схемы в несколько этапов, были проведены дополнительные опыты по получению пористых образцов по указанной схеме, но с отключением нагрева каждые 6 часов (по окончании рабочей смены). В начале следующей смены сборку, охлажденную за время перерыва до комнатной температуры, вновь нагревали в указанных выше режимах. Таким образом, обезгаживание гидрида урана проводили поэтапно за несколько рабочих смен (рис. 10).

Для установления режима протекания реакции разложения гидрида урана полученные данные по скорости выделения водорода в процессе термолиза обрабатывали с использованием уравнений формальной кинетики гетерогенных некаталитических процессов [16] (рис. 11). Было установлено, что в условиях проводимых опытов и при использовании выбранного алгоритма нагрева сборки переход от кинетического к диффузионному режиму происходит на каждом этапе термолиза (рис. 12). При этом температура, соответствующая смене режима протекания реакции, закономерно возрастает с ростом степени обезгаживания α гидрида, что иллюстрирует возрастающее затруднение выделения водорода из частиц с уменьшением атомного отношения $[\text{H}]/[\text{U}]$ в материале. Дополнительным фактором, приводящим к возрастанию «фильтрационного» сопротивления для выхода газа из объема образца на поздних этапах обезгаживания, может являться закрытие пористых каналов и образование замкнутых пор в материале при частичном спекании. Значение «кажу-

щейся» энергии активации реакции дегидрирования для всех этапов термоллиза находится в диапазоне $\sim 66\text{--}83$ кДж/моль, что хорошо согласуется с данными работы [17], в которой этот параметр имел величину 79 кДж/моль.

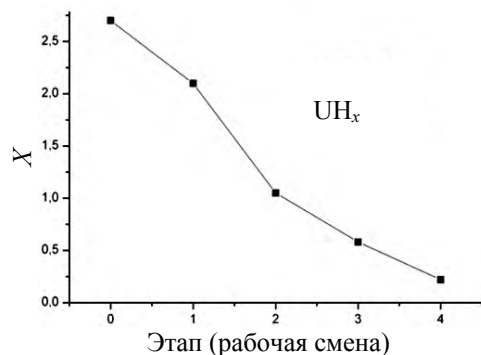


Рис. 10. Зависимость атомного отношения $[H]/[U]$ в твердой фазе по окончании каждого из четырех последовательных этапов термоллиза

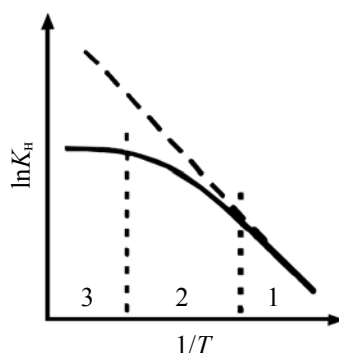


Рис. 11. Зависимость константы скорости реакции от температуры для разных режимов процесса: 1 — кинетический; 2 — переходный; 3 — диффузионный [16]

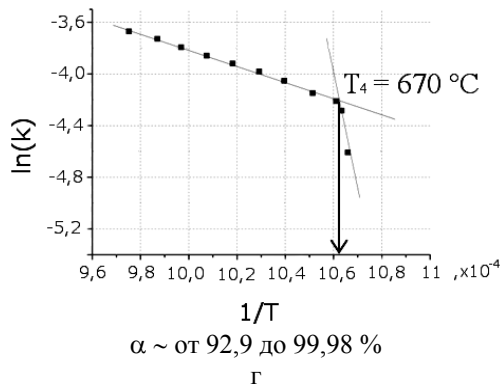
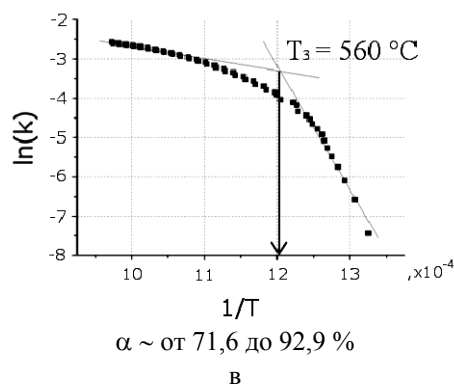
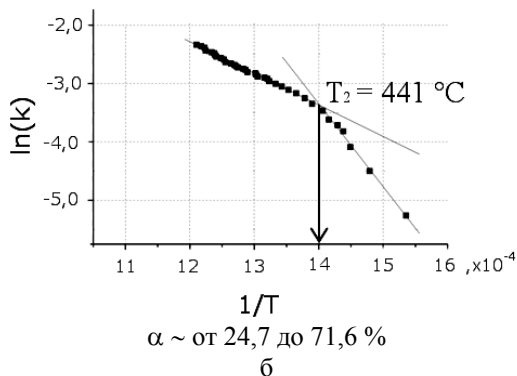
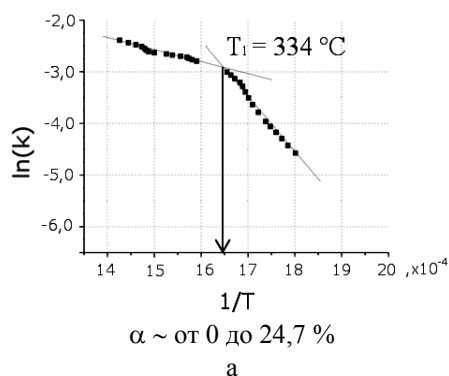


Рис. 12. Зависимость константы скорости реакции дегидрирования от температуры для каждого из четырех этапов а–г термоллиза сферического образца. Под графиками приведены значения степени обезгаживания гидроида α для соответствующего этапа

Принимая во внимание близость процессов, протекающих на разных этапах термолиза (рис. 12), а также достаточно однородную структуру образцов, полученных в поэтапном технологическом цикле, был сделан вывод о целесообразности реализации предложенной схемы за несколько рабочих смен. Часть образцов, изготовленных по выбранной схеме, была использована в опытах по ударно-волновой сжимаемости, проводимых в РФЯЦ-ВНИИЭФ, результаты которых позволили получить важные данные о свойствах урана в условиях высокой концентрации тепловой энергии.

Таким образом, специалистами РФЯЦ-ВНИИЭФ была разработана технология [7] получения образцов пористого урана заданной геометрии с однородной структурой и относительной пористостью до ~70 % путем дегидрирования и спекания порошка гидрида урана, используемого в качестве исходного сырья.

Получение порошков металлов с использованием гидридного измельчения

В данном подразделе кратко изложены отдельные аспекты технологии получения порошков металлов методом гидридного измельчения применительно к работам, выполняемым в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Технология включает несколько стадий (рис. 13): гидрирование исходного металла, механическое измельчение образовавшегося хрупкого гидрида и обезгаживание (термолиз) полученного порошка. В зависимости от природы металла и требований к получаемому продукту основные стадии могут быть дополнены измельчением или фракционированием обезгаженного порошка (в случае спекания частиц во время термолиза), повторным проведением цикла гидрирования-дегидрирования (для увеличения степени дисперсности) или комбинацией этих стадий.



Рис. 13. Схема получения порошка металла методом гидридного измельчения

В работах РФЯЦ-ВНИИЭФ данная технология активно используется для получения мелкодисперсных металлических порошков, применяемых в качестве сорбентов изотопов водорода, компонентов пиротехнических составов и так далее [18–20]. В первую очередь, использование гидридного измельчения эффективно для получения порошков из пластичных металлов,

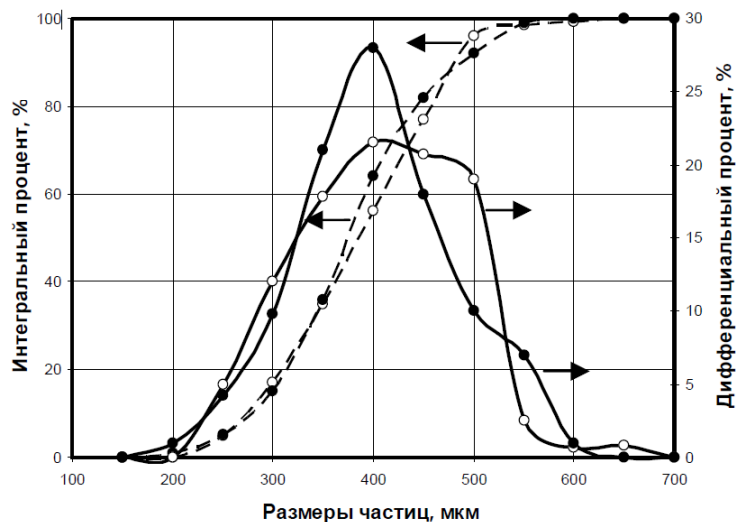
размол которых путем механического воздействия на исходный металл затруднителен (Ti, Zr, Y, Sc и другие).

Применительно к получению пористых металлов технология гидридного измельчения может быть использована для размол исходного металла до требуемой степени дисперсности, и последующего спекания уплотненного порошка (подход, лежащий в основе технологий порошковой металлургии). При этом, в зависимости от свойств конкретного сырья, заданная степень измельчения исходного материала может достигаться как путем механического размол образующегося гидрида, так и в результате самопроизвольного растрескивания массивных образцов непосредственно в процессе гидрирования из-за уменьшения плотности материала при образовании гидридных фаз [19, 20]. Так, для примера на рис. 14 представлены результаты исследований, проведенных соавторами настоящей работы [20], которые иллюстрируют изменение фракционного состава двух разных металлических порошков в процессе их гидрирования. Приведенные данные демонстрируют кардинальные отличия в характере изменения фракционного состава исходного порошка в процессе гидрирования в зависимости от природы металла.

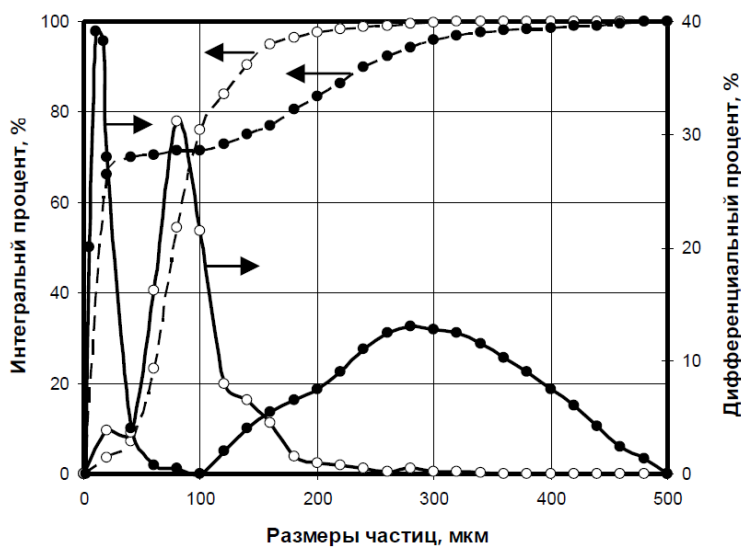
После термолиза образовавшегося гидрида и проведения (при необходимости) других технологических операций в соответствии со схемой на рис. 13, технология гидридного измельчения позволяет получать мелкодисперсные порошки металлов с заданным распределением частиц по размерам. Использование порошков заданного фракционного состава при получении пористых металлических образцов методом спекания уплотненных компактов обеспечивает требуемый размер пор и позволяет регулировать пористую структуру конечных изделий.

Другим вариантом применения технологии гидридного измельчения является замешивание в измельченный металлический порошок частиц порообразователя, с последующим компактированием порошковой смеси, расплавлением и вспениванием полученных компактов [2, 11]. При этом образцы, полученные с использованием такого подхода, как правило, характеризуются высокой степенью однородности структуры. В частности, вспенивание компактов, полученных прессованием мелкодисперсного порошка алюминия с замешанным в него гидридом титана (см. подраздел выше), позволяет получать алюминиевую пену высокого качества [11]. Однако на практике такой подход применяется редко из-за высокой себестоимости образцов, обусловленной высокой стоимостью исходного порошка алюминия.

Таким образом, технология гидридного измельчения позволяет получать мелкодисперсные порошки, являющиеся исходным сырьем для изготовления пористых металлов с однородной структурой и заданным размером пор. В этом случае гидриды металлов являются промежуточным продуктом в технологии получения пористых образцов (рис. 1). Основное преимущество гидридной технологии заключается в возможности получения мелкодисперсных порошков из пластичных металлов, измельчение которых другими методами затруднено.



а



б

Рис. 14. Изменение фракционного состава электролитических порошков скандия (а) и циркония (б) в процессе гидрирования [20]; белые значки – исходные порошки, черные значки – порошки после гидрирования

Заключение

Представлен опыт РФЯЦ-ВНИИЭФ в применении гидридных технологий в процессах получения пористых металлов. Рассмотрено использование модифицированного гидрида титана в качестве порообразователя, обеспечи-

вающего получение однородной пористой структуры алюминиевых пен. Описан способ получения образцов пористого урана путем ступенчатого обезгаживания и спекания гидрида урана. Изложены принципы получения мелкодисперсных порошков пластичных металлов методом гидридного измельчения с целью их использования для получения спеченных пористых образцов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ОАО «ВИЛС» (г. Москва) Старовойтенко Е. И., Арбузовой Л. А., Комову В. И., а также иностранным коллегам David C. Dunand (Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Illinois, USA) и John Banhart (Hahn-Meitner-Institute, Berlin, Germany) за помощь в организации и проведении работ по разработке технологии получения алюминиевых пен. Также авторы благодарят Тарасову А. И., Стеньгача А. В., Шнягина А. А., Миронову И. М. и Семикова Г. Ю. за помощь в проведении экспериментов и участии в обсуждении полученных результатов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ Устиненко В. А., Михайлову А. Л., Ширнину П. В. и Давыдову А. И. за помощь в организации и проведении работ по получению пористого урана. Также авторы благодарят Маврина С. В., Иванушкина Ю. С., Кунавина С. М., Кашафдинова И. Ф., Коршунова К. В., Баикина Р. М., Смиркалова В. В., Анашкина Н. Н., Маначкина С. Ф., Логвинова А. И. и Литвина П. В. за помощь в проведении экспериментов и участии в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Garcia-Moreno F. Commercial Applications of Metal Foams: Their Properties and Production. *Materials*, 2016, vol. 9, N 2, p. 85. doi.org/10.3390/ma9020085
2. Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, N 6, p. 559–632. doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5
3. Banhart J. Production of Metal Foams. In «Comprehensive Composite Materials II», 2018, vol. 4, p. 347–363. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09976-8
4. Анфилов Н. В., Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Тарасова А. И., Царева И. А., Мокрушин В. В., Царев М. В., Малков И. Л. Применение гидридов металлов в качестве порообразователей при получении металлических пен. Сборник докладов 5-ой международной конференции и 9-ой международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «IHISM-14». Саров, 7–11 июля 2014. ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2015, с. 308–318.

5. Anfilov N. V., Kuznetsov A. A., Berezhko P. G., Tarasova A. I., Tsareva I. A., Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Malkov I. L. Application of metal hydrides as pore-forming agents for obtaining metal foams. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, p. 132–135. doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.153
6. Ярошенко В. В., Забавин Е. В., Соломонов А. В., Половинкин П. Е., Сисяев А. В., Логвинов А. И., Литвин П. В., Царев М. В., Кунавин С. М. Разработка технологии получения пористого металла. Сборник аннотаций докладов 12-ой международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «IHISM-17 Junior», Протвино, 10–15 июня 2017. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», с. 86–87.
7. Ярошенко В. В., Забавин Е. В., Половинкин П. Е., Царев М. В., Соломонов А. В., Сисяев А. В., Логвинов А. И., Устиненко В. А., Давыдов А. И., Анашкин Н. Н. Способ получения пористого изделия из урана. Патент РФ № 2690764, приоритет 31.08.2018. Оpubл. 05.06.2019, Бюл. № 16.
8. Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Sten'gach A. V., Tarasova A. I., Berezhko P. G., Kremzakov I. K., Zabavin E. V. A study of the oxidation of titanium hydride powder by measurements of its electrical resistance. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, N 4, p. 679–683. doi:10.1134/S0036024410040278
9. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В. Способ получения полуфабриката для изготовления пенометалла. Патент РФ № 2312913, приоритет 13.03.2006. Оpubл. 20.12.2007, Бюл. № 35.
10. Baumgärther F., Duarte I., Banhart J. Industrialization of Powder Compact Foaming Process. *Advanced engineering materials*, 2000, vol. 2, N 4, p. 168–174. doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4<168::AID-ADEM168>3.0.CO;2-O
11. Duarte I., Banhart J. A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, N 9, p. 2349–2362. doi:10.1016/S1359-6454(00)00020-3
12. Fortov V. E., Altshuler L. V., Trunin R. F., Funtikov A. I. *High-Pressure Shock Compression of Solids VII: Shock Waves and Extreme States of Matter*, New York: Springer, 2004, 534 p.
13. Фунтиков А. И. Ударное сжатие пористого урана. *Теплофизика высоких температур*, 1998, т. 36, № 3, с. 406–410.
14. Landingham R. L. Porous metallic bodies. USA Patent # 4,560,621, Filed 13.03.1984, Date of Patent 24.12.1985.
15. Маркушкин Ю. Е., Солонин М. И., Горлевский В. В., Горохов В. А., Давыдов Д. А., Николаев Г. Н. Способ получения изделий из пористого бериллия. Патент РФ № 2106931, приоритет 31.12.1996. Оpubл. 20.03.1998, Бюл. № 18.
16. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. *Физическая химия*. М: «Высшая школа», 2001, 527 с.

17. Lindner D. L. Isothermal decomposition of uranium hydride. Journal of the Less-Common Metals, 1990, vol. 157, Issue 1, p. 139–146.
18. Кремзуков И. К., Колобянина Н. М., Пелесков С. А., Веденеев А. И., Леваков Е. В., Митяшин А. С., Постников А. Ю. Способ получения мелкодисперсного порошка титана. Патент РФ № 2301723, приоритет 14.11.2005. Опубл. 27.06.2007, Бюл. № 18.
19. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В., Кремзуков И. К., Лещинская А. Г. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов. Альтернативная энергетика и экология, 2006, т. 43, № 11, с. 47–56.
20. Царев М. В., Забавин Е. В., Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Изменение размера частиц порошковых металлов в процессе их гидрирования и дегидрирования. Сборник докладов 7-ой международной школы молодых ученых и специалистов «IHISM-11 Junior», Звенигород, 24–28 октября 2011, ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012, с. 379–384.

Hydrogen technologies in the production of porous metals

A. A. Kuznetsov, N. V. Anfilov, P. G. Berezhko, V. V. Yaroshenko,
A. Yu. Postnikov, M. V. Tsarev, V. V. Mokrushin,
I. K. Kremzakov, D. G. Ivanov, E. V. Zabavin, A. V. Sisyaev,
P. E. Polovinkin, V. A. Simanov, A. V. Solomonov,
I. A. Tsareva, I. L. Malkov

Russian Federal Nuclear Centre – All-Russia Research Institute
of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF),
Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
tsarev@dep19.vniief.ru

The experience of RFNC-VNIIEF in applications of hydride technologies in the production of porous metals is presented. The uses of hydrides as pore-forming agents for obtaining of porous structure in metal melts, as raw materials in production of porous samples by sintering method and as intermediate products allow to grinding plastic metals for further sintering of fine powders are considered.

СЕКЦИЯ 4

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

УДК 621.039.633

Архитектура топливных систем термоядерного источника нейтронов ДЕМО-ТИН

С. С. Ананьев¹, А. Ю. Днестровский¹, А. С. Кукушкин^{1,2},
Б. В. Иванов¹, А. В. Спицын¹, Б. В. Кутеев^{1,2}

¹НИЦ Курчатовский институт, г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ, г. Москва, Россия

Ananyev_SS@nrcki.ru

Проект источника нейтронов ДЕМО-ТИН на основе тока-мака с параметрами $R/a = 3,2/1$ м, $B = 5$ Тл, $I_{pl} = 4-5$ МА, $P_{NBI} = 30$ МВт и $P_{ECR} = 6$ МВт подразумевает использование DT топливной смеси для формирования плазмы с термоядерными параметрами и мощностью DT-синтеза $P_f = 40$ МВт. Оборот топливной смеси изотопов водорода в установке осуществляется топливными системами, интегрированными в общий комплекс гибридного реактора ДЕМО-ТИН. Системы топливного цикла (ТЦ) должны обеспечивать подачу топлива для поддержания стационарного синтеза в плазме, откачку газов из вакуумной камеры, предварительную очистку и отделение водорода от примесных газов, дополнительную очистку химически связанных изотопов водорода, а также разделение изотопов водорода до необходимого уровня концентраций. Для расчета потоков изотопов водорода в топливных системах используется модель топливного цикла «FC-FNS» (Fuel Cycle for Fusion Neutron Source). Описано развитие концепции топливных систем для проекта ДЕМО-ТИН: рассмотрены подходы к организации заправки термоядерной плазмы топливом, выбору состава топливной смеси, оптимизации системы донагрева (входящей в состав ТЦ) пучками нейтральных атомов. Описано совместное моделирование потоков газа и плазмы топливных смесей в областях основной и пристеночной плазмы, обосновано окно рабочих параметров для ДЕМО-ТИН при инжекции примеси неона в диверторы. Описаны сценарии работы газоснабжения системы нейтральной инжекции, определены соотношение тритий/дейтерий в составе плазмы, которое обеспечивает наибольшую мощность синтеза. Рассмотрены варианты инжекции пеллет с различных направлений в зависимости от параметров основной плазмы.

Введение

Проект создания источника термоядерных нейтронов ДЕМО-ТИН [1] на основе классического токамака с двухнулевым дивертором развивается в НИЦ «Курчатовский институт» с 2013 года. В проекте предполагается стационарная работа термоядерного источника с DT плазмой и системой воспроизводства трития в гибридном blankets. Обеспечение плазмы изотопами для стационарного режима горения, удаление избытков частиц из области дивертора и переработка газовой смеси для ее возврата в вакуумную камеру с минимальным накоплением изотопов в системах разделения и очистки является важной задачей, которую решает топливный цикл (ТЦ) установки. Модель топливного цикла «FC-FNS» [2] развивается с начала проекта ДЕМО-ТИН и учитывает актуальные инженерные и концептуальные изменения в проекте.

Схематично ТЦ ДЕМО-ТИН показан на рис. 1. Системы ТЦ обеспечивают откачку газа из диверторов установки, предварительную очистку и отделение примесных газов от изотопов водорода, последующую очистку изотопов водорода, хранение запасов изотопов и ввод топлива в плазму для поддержания условий горения, нагрева и создания тока в плазме системой нейтральной инжекции (NBIs), а также детритизацию газов и переработку отходов. Для обеспечения плазмы топливом, помимо инжекции частиц в виде пучка (анализируются сценарии с D^0+T^0 и D^0 пучком), используется инжекция пеллет (PIS) со стороны сильного и слабого магнитного поля. Система газовых клапанов (GIS), помимо инжекции газовой смеси изотопов водорода, обеспечивает ввод примесей. Поскольку топливные потоки в вакуумной камере охватывают как центральную, так и пристеночную плазму, важно проводить совместное моделирование газовых и плазменных потоков в этих областях.

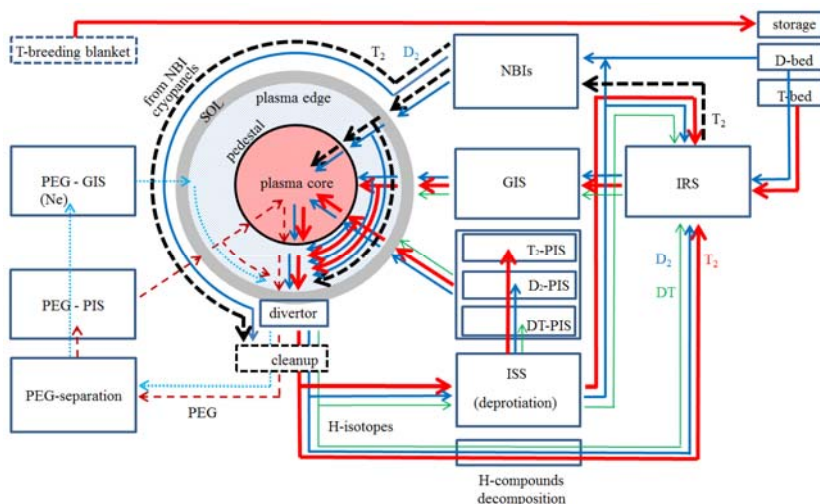


Рис. 1. Схема топливного цикла ДЕМО-ТИН в модели «FC-FNS». Стрелками на рисунке обозначены потоки T и T_2 (—), — — — — T и T_2 (для случая D^0+T^0 -пучка), — — — — D и D_2 , — — — — DT, и - - - - примесей, вводимых для усиления излучения из плазмы. Выделены системы нейтральной инжекции (NBIs), ввода газа (GIS), инжекции пеллет (PIS), разделения изотопов (ISS), восстановления изотопного состава (IRS) и системы примесной инжекции и обработки вспомогательных газов (PEG)

Структура топливного цикла и подходы к моделированию топливных потоков

Для моделирования рассматриваются элементы ТЦ, которые предусматриваются текущим состоянием проекта ДЕМО-ТИН. Расчеты потоков и накопления запасов газов производятся для элементов, содержащих изотопы водорода. Количество элементов, учитываемых при расчетах, существенно превосходит количество блоков на рис. 1, однако их подробное обсуждение не является предметом этой работы. Потоки различных фракций топлива показаны на рис. 1 стрелками различной толщины. Условно показаны системы инъекции примесных газов. Долговременное хранилище используется для сбора наработанного в бланкете трития. Геттерные хранилища для D_2 и T_2 содержат газ для обеспечения бесперебойной работы всех систем ТЦ (в том числе, с учетом остановки тритийвоспроизводящих систем). Фракция DT обозначена отдельно от других в тех системах, где это важно.

Согласно проекту, ДЕМО-ТИН включает системы дополнительного нагрева плазмы. Наиболее эффективен способ нагрева плазмы и генерации тока пучком нейтральных атомов. Для обеспечения стационарного режима инъекции предполагается использовать шесть нагревных инжекторов в составе системы нейтральной инъекции [3]. Концепция системы пучкового нагрева плазмы и генерации тока подразумевает использование пучка, содержащего нейтральные атомы одного типа – дейтерия (D^0) либо смеси – дейтерия и трития (D^0+T^0). При этом каждый вариант имеет свои преимущества и недостатки [3–5]. Система нейтральной инъекции входит в число основных систем ТЦ и включает в себя инжектора, соединенные с вакуумной камерой установки и требующие газоснабжения для своей работы. Поток частиц D и T из вакуумной камеры в инжекторы будет приводить к накоплению изотопов (прежде всего трития) в системе газоснабжения NBI, что необходимо учитывать [3, 4]. Модель «FC-FNS» позволяет рассчитывать сценарии D^0+T^0 и D^0 пучка – в связи с этим структура ТЦ обеспечивает работу систем для обоих случаев. На рис. 1 для случая пучка D^0+T^0 потоки D_2 и T_2 с криопанелей инжекторов NBI будут направляться в систему очистки топлива, минуя систему откачки вакуумной камеры. Эти потоки обозначены пунктирными линиями.

В качестве основного источника топлива нами рассматривается инъекция пеллет (PIS) со стороны сильного и слабого поля (HFS и LFS соответственно). Изменяя размер пеллет и частоту инъекции с различных направлений, мы можем эффективно решать задачу борьбы с локализованными краевыми модами (Edge Localized Modes) или ELM [6, 7]. Расчеты [8] показывают, что для инъекции потребуются высокая начальная скорость и, следовательно, механическая прочность пеллет. Для повышения прочности пеллет мы предполагаем, аналогично ИТЭР, их раздельное изготовление из D_2 , T_2 и DT с последующим введением разными инжекторами. Для обеспечения разделения топливного потока на требуемые фракции в составе ТЦ предусмотрена система разделения (ISS), которая перерабатывает необходимое (для PIS) количество газовой смеси. Остальной поток из системы откачки и очистки поступает в систему восстановления изотопного состава (IRS) для последующего дообогащения (компенсации потерь в ТЦ) и инъекции с помощью газовых клапанов.

Структура модели и алгоритм расчетов с учетом совместного моделирования основной и диверторной плазмы

Модель «FC-FNS» учитывает характеристики систем ТЦ и их физические параметры (в том числе, режимы работы, производительности) и позволяет вычислять потоки изотопов водорода. Расчеты построены на формировании баланса частиц D и T в системах ТЦ, внешних по отношению к плазме, при заданных потоках в плазму а также баланса потоков в плазме. В общем виде система уравнений для каждого сорта частиц в каждой системе k имеет вид

$$\sum_i \Phi_{ik}, \quad (1)$$

где Φ_{ik} – поток частиц данного сорта из системы i в систему k , $\Phi_{ki} = -\Phi_{ik}$. Рассчитанные потоки D и T через системы ТЦ служат для расчета содержания изотопов в системах и ТЦ в целом. Во всех системах ТЦ рассматривается смесь D:T(:H) с переменным соотношением фракций D_2 , T_2 и DT. Фракции H_2 , HT и HD мы рассчитываем не во всех системах, однако оцениваем суммарное количество протия и делаем оценку доли протия в ТЦ и плазме [5]. Значение $f_T(k) = N_T / (N_T + N_D)$ в каждой системе (k) ТЦ (здесь N_T и N_D – количества T и D в данной системе) будет индивидуальным и может изменяться на каждом шаге расчета.

Расчет стационарного баланса частиц D и T производится последовательно во всех системах ТЦ начиная от плазмы. Расчет баланса частиц осуществляется на основании вычисляемого потока частиц в откачку из основной плазмы, а также потоков частиц через вакуумную камеру, обеспечиваемых системами инжекции. Для совместного моделирования центральной и диверторной плазмы [9] баланс основных ионов (дейтерия и трития) в плазме описывается уравнениями диффузии с источниками от ионизации нейтралов, поступающих через сепаратрису $S_{0,sep}$, от пучка S_{NB} и от внешнего источника топливных пеллет S_{pel} :

$$S_{sep} = S_{0,sep} + S_{NB} + S_{pel} - S_{fus}, \quad (2)$$

где S_{fus} – поток частиц, сгорающих при синтезе, S_{sep} – уход ионов из основной плазмы через сепаратрису. При этом, в предположении 100 % рециклинга на стенке и диверторных пластинах, баланс частиц каждого изотопа водорода в пристеночной плазме записывается в виде:

$$S_{pump} = S_{puff} + S_{sep} - S_{0,sep} - S_{losses,nb} - S_{losses,Li} - S_{losses,coolant}, \quad (3)$$

где S_{pump} – поток частиц в систему откачки, а S_{puff} – внешний источник газа (в том числе, примесного). Также мы учитываем потери частиц в патрубки нейтральной инжекции – $S_{losses,nb}$, захват газа парами лития – $S_{losses,Li}$, диффу-

зию изотопов водорода в хладагент (первой стенки и дивертора) – $S_{\text{losses, coolant}}$. В свою очередь,

$$S_{\text{pump}} = c_p p_n, \quad (4)$$

где c_p – скорость откачки (зависимостью ее от массы молекул изотопа пренебрегаем), а p_n – приведенное давление нейтралов в диверторе, которое суммарно определяет режим работы дивертора [10]. Мы считаем время удержания частиц в основной плазме одинаковым для всех источников в уравнении (2).

Вычисление потоков через системы ТЦ начинается с оценки потока частиц из основной плазмы и формирования требований к системам инжекции для компенсации этого потока и поддержания стабильного термоядерного горения плазмы. Скейлинги описывают взаимосвязь между потоками энергии и частиц, выходящими из основной плазмы (и попадающими в диверторную плазму), и параметрами плазмы на сепаратрисе, а также пределы вариации p_n для обеспечения режима удержания без полного детачмента (т. е., отрыва плазмы от пластин дивертора), но с приемлемыми тепловыми нагрузками [9]. Потоки частиц (Т и D) из основной плазмы описываются уравнениями (5–7), в которых используются согласованные параметры основной плазмы (такие как средняя плотность $\langle n_e \rangle$, средняя концентрация неона на сепаратрисе f_{Ne} , Z_{eff} , мощность P_{SOL} , выносимая плазмой через сепаратрису, время удержания энергии τ_E и частиц τ_p в основной плазме):

$$S_{\text{fus T,D}} = P_{\text{fus}} \cdot 10^6 / (17,589 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}) \text{ МэВ} \cdot \text{Дж} \quad (5)$$

для частиц трития и дейтерия,

$$S_{0,\text{sepT}} = 9,09 \mu^{0,256} P_{\text{SOL}}^{-0,046} f_{\text{Ne}}^{-0,22} \cdot 10^{20} f_{\text{T}}$$

для частиц трития и

$$S_{0,\text{sepD}} = 9,09 \mu^{0,256} P_{\text{SOL}}^{-0,046} f_{\text{Ne}}^{-0,22} \cdot 10^{20} (1 - f_{\text{T}}) \quad (6)$$

для дейтерия, где $\mu = 1,37 p_n^{1,102} P_{\text{SOL}}^{-0,032} f_{\text{Ne}}^{0,474}$,

$$S_{\text{sepT,D}} = N_{\text{T,D}} / \left(\tau_E \tau_p / \tau_E \cdot 10^{-3} \right) \quad (7)$$

для частиц трития и дейтерия, где f_{T} – доля трития, а количество частиц в основной плазме

$$N_{\text{T}} = V_{\text{core}} (n_{\text{T}} + n_{\text{D}}) f_{\text{T}} \quad (8)$$

для трития и

$$N_{\text{D}} = V_{\text{core}} (n_{\text{T}} + n_{\text{D}}) (1 - f_{\text{T}})$$

для дейтерия, при этом $n_{\text{T}} + n_{\text{D}} = \langle n_e \rangle (1 - (Z_{\text{eff}} - 1) / (Z_{\text{Ne}} - 1))$.

Согласно (2) и (5–7), можно оценить потоки $S_{NB} + S_{pel}$, которые должны быть обеспечены системами инжекции для поддержания выбранных параметров плазмы:

$$S_{NB} + S_{pel,T,D} = S_{fus,T,D} + S_{sep,T,D} - S_{0,sep,T,D} \quad (9)$$

для частиц трития и дейтерия. Однако фактические потоки через системы инжекции могут отличаться от желаемых, что может привести к рассогласованию в уравнении (1) – это мы рассмотрим далее.

Эффективность ввода топливных частиц в основную плазму $< 100\%$, в результате чего формируются дополнительные потоки частиц в дивертор. Фактические потоки частиц каждого рода из систем инжекции записываются как $S_{NB} + S_{puff}(NB)$ для пучка (NB) и $S_{pel} + S_{puff}(pel)$ для пеллет (pel), где $S_{puff}(NB, pel)$ – источник частиц из соответствующей системы ТЦ, которые не проходят через пристеночную плазму и попадают в дивертор, участвуя в формировании там давления газа. В результате неэффективного ввода частиц в центральную плазму и дополнительного напуска газа для поддержания p_n – т. е., режима работы дивертора, поток частиц через вакуумную камеру превышает поток частиц, необходимый для стабильного термоядерного горения плазмы и формирования условий ее удержания:

$$< n > V_{pl} / \tau_p = S_{sep}. \quad (10)$$

При этом в уравнении (3)

$$S_{puff} = S_{puff}(NB) + S_{puff}(pel) + S_{GIS} \quad (11)$$

для каждого изотопа топливной смеси. Здесь S_{GIS} – поток частиц через газовые клапаны. Мы подбираем величину S_{GIS} так, чтобы обеспечить желаемый режим работы дивертора. Необходимое давление p_n в диверторе достигается за счет согласованной откачки S_{pump} (3) и инжекции $S_{puff} + S_{NB} + S_{pel}$, тогда

$$S_{GIS} = c_p p_n - (S_{puff}(NB) + S_{puff}(pel)) - S_{sep} + S_{0,sep}. \quad (12)$$

В результате, параметры инжекции S_{NB} и S_{pel} являются свободными, а S_{GIS} рассчитывается, исходя из значения p_n .

Для заданных параметров инжекции и уравнений (11, 12) рассчитываются фактические потоки частиц различного типа, формируемые инжекционными системами и подпитывающие центральную и пристеночную плазму: $S_{NB} + S_{puff}(NB)$, $S_{pel} + S_{puff}(pel)$ и S_{GIS} . Параметры инжекции должны подбираться таким образом, чтобы обеспечивать наибольшее соответствие с (9). При удовлетворении потребности плазмы в частицах обоих типов рассчитываются потоки (3), создаваемые в системе откачки. Помимо откачки газа из дивертора мы рассматриваем еще несколько механизмов уменьшения количества частиц в вакуумной камере – диффузии в конструкционные элементы и хладагент, а также захват изотопов жидким литием, наличие которого

предполагается проектом ДЕМО-ТИН. Очевидно, что эти потоки значительно меньше по порядку величины, чем в системе откачки.

Как уже отмечалось, расчеты баланса частиц D и T производятся в модели «FC-FNS» для различных типов используемого нейтрального пучка. Нами рассмотрена подача смеси D+T в источник и в нейтрализатор инжекторов NBI для режима $D^0 + T^0$ и чистого дейтерия для случая D^0 с учетом накопления в газовой смеси примеси трития – T_{2adm} . В связи с тем, что архитектура ТЦ будет иметь отличия для этих случаев, значения потоков в одних и тех же системах рассчитываются по-разному для сценариев $D^0 + T^0$ и D^0 пучка. Так, в систему очистки будут поступать различные потоки D и T с криопанелей NBI в зависимости от выбранной схемы газоснабжения NBI (« $D_2 + T_2$ », « D_2 », « $D_2 + T_{2 adm}$ »):

$$S_{NBI,cpT} = (1 - f_T)(S_{is} + S_{neut})N_{NBI} + S_{losses,nb}N_{NBI} - (S_{NBT} + S_{puff}(NB)_T)$$

для частиц трития и схемы газоснабжения NBI « $D_2 + T_2$ », для дейтерия, соответственно,

$$S_{NBI,cpD} = f_T(S_{is} + S_{neut})N_{NBI} + S_{losses,nb}N_{NBI} - (S_{NBD} + S_{puff}(NB)_D); \quad (13a)$$

$$S_{NBI,cpT} = S_{losses,nb}N_{NBI}$$

для частиц трития и схемы газоснабжения NBI « D_2 » (мы учитываем частицы T, прилетевшие из вакуумной камеры по атомопроводам нейтральной инжекции), для дейтерия, соответственно,

$$S_{NBI,cpD} = S_{losses,nb}N_{NBI} + (S_{NBD} + S_{puff}(NB)_D)(1 - F_{CX}(E_{NBI}))/F_{CX}(E_{NBI}). \quad (13б)$$

Для схемы газоснабжения NBI « $D_2 + T_{2 adm}$ » мы считаем цикл замкнутым (в результате отепления криопанелей инжекторов газ не будет поступать в основной ТЦ). Количество трития в газовой смеси будет возрастать за счет потока из вакуумной камеры (при каждой регенерации криопанелей инжекторов) и его необходимо возвращать в основной ТЦ в системе детритизации для предотвращения накопления (в стационаре считаем скорость выделения равной скорости поступления):

$$S_{NBI,cpT} = S_{losses,nb}N_{NBI},$$

однако поступления дейтерия в основной ТЦ схемы газоснабжения NBI не будет:

$$S_{NBI,cpD} = 0, \quad (13в)$$

где S_{is} и S_{neut} потоки газа (D и T) в источники ионов и нейтрализаторы всех инжекторов, соответственно, $S_{losses,nb}$ – поток частиц D и T из вакуумной камеры в инжекторы, N_{NBI} – количество инжекторов, $F_{CX}(E_{NBI})$ – часть ионов, превратившихся в быстрые атомы (для заданной энергии ионов E_{NBI}). Система очистки газовой смеси обеспечивает обработку всего газового потока, извле-

каемого из вакуумной камеры и с криопанелей инжекторов нейтральных атомов (для всех трех случаев «D₂+T₂», «D₂», «D₂+T_{2 adm}»):

$$S_{\text{cleanup T,D}} = S_{\text{pump}} + S_{\text{NBI,cp}} + S_{\text{losses,Li}} + S_{\text{losses,coolant}} \quad (14)$$

Мы считаем, что частицы D и T, покинувшие вакуумную камеру за счет механизмов захвата Li и диффузии в хладагент, будут выделены и возвращены в ТЦ. Важно отметить, что в вакуумной камере изотопы будут присутствовать в атомарной форме, при этом за ее пределами они будут образовывать молекулярные соединения. Их целесообразно рассматривать как в составе откачиваемой смеси, так и в системах инъекции (PIS). Система очистки газовой смеси на основе мембранных палладий-содержащих фильтров может обеспечить выделение изотопов водорода (в виде молекул H₂, D₂, T₂ и HD, HT, DT), однако их химические соединения будут отфильтрованы вместе с примесными газами и углеродосодержащими соединениями. Выделение химически связанного водорода осуществляется в системах каталитического разложения и переработки сверхтяжеловодных отходов. Поток в эту систему рассчитывается как доля от общего в соответствии с задаваемой долей химических соединений водорода в откачиваемом газе (f_{Hcc}). Выходной поток изотопов водорода из этих систем будет поступать в систему восстановления изотопного состава.

Поток изотопов водорода из системы очистки будет разделяться надвое – в системы ISS и IRS:

$$S_{\text{cleanup T,D}} = S_{\text{ISS}} + S_{\text{IRS}} \quad (15)$$

Мы считаем, что величина потока газа в ISS будет определяться потребностями системы инъекции (PIS) в T. Как уже отмечалось ранее, в PIS из ISS будут поступать потоки D₂, T₂, HT и DT, при этом компонента HT будет являться паразитной (отделение фракции HT от D₂ может оказаться затруднительным), однако кинетика изотопного состава топливной смеси позволяет считать величину этой фракции малой по сравнению с остальными. Таким образом,

$$S_{\text{IRST,D}} = S_{\text{cleanup}} - S_{\text{ISS}} = S_{\text{cleanup}} - (S_{\text{pel}} + S_{\text{puff}}(\text{pel})) \quad (16)$$

Для замыкания баланса частиц в ТЦ (1) необходимо учесть процессы радиоактивного распада T, а также потери частиц D и T за счет насыщения конструкционных элементов и диффузии в атмосферу. На текущий момент мы используем табличные значения коэффициентов проницаемости в отсутствие более корректных экспериментальных результатов для кандидатных конструкционных сплавов. В результате, для обоих типов частиц

$$\begin{aligned} S_{\text{NB}} + S_{\text{puff}}(\text{NB}) + S_{\text{GIS}} &= S_{\text{IRS}} + S_{\text{decayT}} + S_{\text{losses}} = \\ &= S_{\text{cleanup}} - (S_{\text{pel}} + S_{\text{puff}}(\text{pel})) + S_{\text{decayT}} + S_{\text{losses}}, \text{ т. е.} \end{aligned}$$

$$S_{\text{NB}} + S_{\text{puff}}(\text{NB}) + S_{\text{pel}} + S_{\text{puff}}(\text{pel}) + S_{\text{GIS}} = S_{\text{cleanup}} + S_{\text{decayT}} + S_{\text{losses}}, \quad (17)$$

где S_{decay} и S_{losses} – потери частиц за счет распада и диффузии, соответственно. Таким образом, все извлекаемые из вакуумной камеры частицы направляются

в системы инжекции и подпитывают центральную и пристеночную плазму (с учетом компенсации потерь).

Существенно, что в случае D^0 пучка PIS будет потреблять меньше частиц D, поскольку поток D будет осуществляться за счет пучка. В этом случае фракция D_2 из ISS должна направляться в NBI для обеспечения потока D. Подбор параметров инжекции, в том числе, включает изменение частот инжекции D_2 , T_2 и DT-пеллет. При удовлетворении потребностей плазмы в D и T (5): N_D/τ_p и N_T/τ_p за счет различных инжекторов ($S_{NB}/S_{pel}/S_{GIS}$ для каждого изотопа) можно получить различные значения потоков изотопов в системах ТЦ. При этом возможны режимы, при которых избытки (относительно потребности PIS) фракций T_2 и DT из ISS будут направляться в IRS. Это обусловлено изотопным составом топливной смеси в ISS и, соответственно, количеством D и T в виде той или иной фракции. При любых изменениях параметров не должны нарушаться условия (1) и (17).

Как было отмечено выше, при обеспечении условия (9) системами инжекции, реализуется стационарный баланс частиц D и T. Вариация параметров инжекции может привести к тому, что фактические потоки частиц через системы инжекции будут отличаться от желаемых (9), при этом будет нарушен общий баланс частиц в ТЦ. Моделирование таких сценариев целесообразно с точки зрения анализа работы установки в условиях дефицита топлива (например, T) или нарушений/несогласований в системах инжекции. Также это целесообразно для моделирования конкретных заданных режимов инжекции. В этих случаях баланс частиц в ТЦ (17) не сходится. Для установления баланса потоков в плазме проводятся последовательные итерации следующим образом: для начальных условий решаются уравнения (2–17), причем последнее принимает вид

$$\begin{aligned} S_{\text{injection},i} &= S_{NB,i} + S_{\text{puff}(NB),i} + S_{\text{pel},i} + S_{\text{puff}(pel),i} + S_{GIS,i} = \\ &= S_{\text{cleanup},i-1} + S_{\text{decay}T} + S_{\text{losses}}, \end{aligned} \quad (18)$$

где индексы $i-1$ и i обозначают итерации при последовательном вычислении. Далее производится поиск новых решений (2–16), (18). Таким образом, учитывается сохранение всех частиц в ТЦ при обороте (откачка-переработка-инжекция) топливной смеси, т. е., все откачанные из вакуумной камеры частицы должны быть инжектированы обратно для предотвращения их необоснованного накопления в какой-либо системе, а все инжектированные частицы, соответственно, откачаны. При этом значения потоков через системы ТЦ могут меняться за счет изменения потоков через вакуумную камеру и параметров плазмы. При итерационном решении уравнений (1–16), (18) рассчитываются стационарные значения потоков через системы ТЦ и визуализируется динамика этих величин.

Расчеты потоков для согласованных исходных параметров плазмы

В табл. 1 приводятся основные параметры ТЦ для ДЕМО-ТИН, используемые нами при расчетах «FC-FNS». Согласованные параметры основной плазмы [9] при фиксированных тепловых нагрузках в диверторе взяты в качестве исходных значений для расчетов потоков изотопов водорода в ТЦ. Целью оптимизации является сокращение накопления изотопов водорода в системах ТЦ.

Таблица 1

Основные параметры ТЦ ДЕМО-ТИН для модели «FC-FNS»

Параметры для моделирования ТЦ	Значение
Доля Т в плазме f_T	0,5–0,7
Доля Н в плазме f_H	0,01
Доля Ne в плазме на сепаратрисе f_{Ne}	0,02
Поток нейтронов G_n , 10^{19} s^{-1} $D^0 + T^0 \text{ NB}$	1,34–1,47*
$D^0 \text{ NB}$	1,46–1,23*
Плотность плазмы $\langle n \rangle$, m^{-3}	$0,7 \cdot 10^{20}$
Мощность синтеза P_{fus} , MW	40
Мощность, подводимая к SOL P_{SOL} , MW	36,5
Время удержания энергии τ_E , ms	700–900
Коэффициент удержания частиц τ_p / τ_E	3–4
Приведенное нейтральное давление в диверторе p_n , Pa	4,0
Коэффициент воспроизводства трития (TBR)	1,2
$T_2/D_2/DT$ – пеллет инжекторы (HFS + LFS), шт	1 + 1/1 + 1/1 + 1
Частота пеллет инжекторов, Hz	5–10
Размер пеллет, mm^3	0,03–5
Концентрация примесей в пеллетах f_{adm} , %	10
Мощность допнагрева P_{NB} , MW	30
Энергия пучка допнагрева E_{NB} , keV	500
Инжекторы нейтральных частиц, шт	6
Эффективность ввода частиц в $k(NB)$	90
основную плазму k , % $k(\text{pellet}) \text{ HFS/LFS}$	90/50
Доля химических соединений Н в откачиваемом газе f_{Hcc} , %	2
Время остановки наработки Т, дней (Т должен храниться в геттере)	20
Цикл разделения изотопов, часов (для чистоты разделения изотопов $\geq 90\%$)	1
Цикл каталитической переработки химических соединений водорода, часов	12

* – для случаев $f_T = 0,5-0,7$ соответственно.

Величины топливных потоков, которые должны быть обеспечены инжекционными системами (9), находятся в тесной связи с параметрами основной плазмы. Увеличение $\langle n_e \rangle$ приводит к росту $S_{NB} + S_{pel}$, уменьшить поток инжекции можно, увеличивая τ_p . Оптимизация параметров плазмы требует учета множества факторов: наличия примесных частиц, уменьшения τ_p для удобства управления ее параметрами и контроля, согласования режимов генерации нейтронов и тока пучками нейтральной инжекции (приводит к снижению $\langle n_e \rangle$) и согласования топливных потоков в вакуумную камеру. Расчеты, проведенные в [9], показали, что использование примеси Ne в диверторе приводит к снижению как общей плотности плазмы $\langle n_e \rangle$, так и плотности D + T ($\sim 0,85 < n_e \rangle$) при $\tau_{imp} = \tau_p$. Использование согласованных параметров плазмы для такого случая показало снижение требований по инжекции топлива и потоков в целом. С уменьшением потребности плазмы в топливных потоках $S_{NB} + S_{pel}$ доля частиц, поступающих в основную плазму с пучком, значительно возросла. Следует отметить, что это упростило задачу подбора параметров инжекции, поскольку ранее были задействованы PIS инжекторы для всех фракций, а теперь, оказалось, достаточно только для T₂ (и D₂ для некоторых сценариев).

Существенно, что с изменением параметров плазмы и, следовательно, требуемых потоков $S_{NB} + S_{pel}$ роль потока частиц, вносимых в основную плазму нейтральным пучком S_{NB} , будет изменяться (при заданных параметрах дополнительной инжекции P_{NB} и E_{NB}). В случае использования пучка D⁰ + T⁰ он будет доставлять в основную плазму $\sim 30\%$ частиц от необходимого количества $S_{fus} + S_{sep} - S_{0,sep}$ (2). При этом суммарное накопление T в системах ТЦ будет выше (за счет T в системе газоснабжения NBI). При использовании D⁰-пучка присутствие трития в NBI будет несущественным и его можно будет контролировать периодической очисткой газовой смеси [3, 5]. D⁰-пучок будет обеспечивать $> 60\%$ от необходимого количества частиц D ($S_{fus} + S_{sep} - S_{0,sep}$) – следовательно, доля частиц D, которую должна обеспечить PIS, составляет $< 40\%$. Однако при этом $S_{NBT} = 0$ и инжекция трития в основную плазму должна быть полностью обеспечена PIS. Потоки D₂ и DT из ISS, не использованные для пеллет-инжекции, будут вводиться в вакуумную камеру с помощью GIS, приводя к изменению f_T в IRS и GIS, а также в диверторе. Это потребует больших значений S_{pump} и c_p (при тех же нагрузках в диверторе), чем в случае пучка D⁰ + T⁰.

Проблема обмена частицами между плазмой и стенкой, а именно, многократно повторяющейся последовательности нейтрализации ионов на поверхности и ионизации образующихся нейтралов, позволяет рассматривать стенку в качестве бесконечно большого источника частиц по сравнению с плазмой. В стационарных условиях насыщенной стенки обмен частицами между плазмой и стенкой приводит к динамическому равновесию между по-

токами частиц из плазмы и потоками частиц, отраженных или десорбированных со стенки. Поскольку эти параметры по-разному зависят от параметров плазмы и стенки, при любом изменении состояния плазмы или стенки можно ожидать нарушения баланса в ту или другую сторону и, соответственно, эффективной сорбции или десорбции рабочего газа стенкой. Если компенсировать эффективную откачку стенкой относительно легко увеличением напуска газа, то компенсация противоположного эффекта значительно сложнее. Поскольку увеличение скорости откачки за малые времена нереально, придется обеспечивать интенсивность напуска газа (и откачки), близкую к максимально достижимой, для получения возможности ее уменьшения в случае излишнего выделения газа со стенок [6].

Изменение фракции трития f_T в плазме приводит к различным параметрам плазмы и различной мощности синтеза (за счет изменения соотношения P_{DT_pp}/P_{DT_bp} , где P_{DT_pp} – мощность синтеза в результате механизма плазма-плазма и P_{DT_bp} – за счет механизма пучок-мишень) [9]. При этом изменяется нейтронный поток, который, в свою очередь, влияет на количество нарабатываемого в бланкете трития. Поскольку в модели ТЦ «FC-FNS» предусматривается наличие гибридного бланкета, мы рассчитываем сценарии наработки трития в различных вариантах работы установки (обеспечения ее топливом). На рис. 2 приведены зависимости полной мощности синтеза P_{fus} и его составляющих: плазма-плазма и пучок-мишень, а также величины нейтронного потока G_n от f_T для различных типов используемого пучка. На рис. 3 показаны зависимости содержания трития в ТЦ с учетом наработки трития и его выгорания в плазме для сценариев с пучком $D^0 + T^0$ и D^0 от фракции трития f_T в плазме. Расчеты показали, что максимальная общая мощность синтеза и, соответственно, нейтронного потока ожидается в случае $f_T = 0,5$ для $D^0 + T^0$ -пучка и $f_T = 0,7$ для D^0 -пучка. Нами рассмотрен интервал $f_T = 0,5 - 0,7$ для сценариев использования пучка $D^0 + T^0$ и D^0 -пучка.

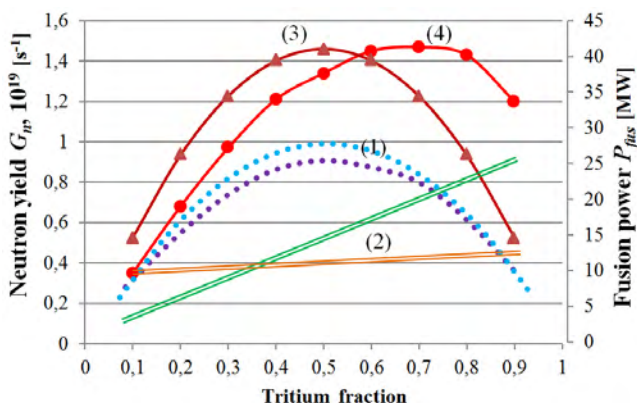


Рис. 2. Зависимости полной мощности синтеза P_{fus} (правая шкала), а также его составляющих: плазма-плазма (1) и пучок-мишень (2) для пучка D^0 от f_T в плазме и для пучка $D^0 + T^0$ (1) и (2), соответственно. На левой шкале отражена величина нейтронного потока (10^{19} s^{-1}) для пучка $D^0 + T^0$ (3), пучка D^0 (4)

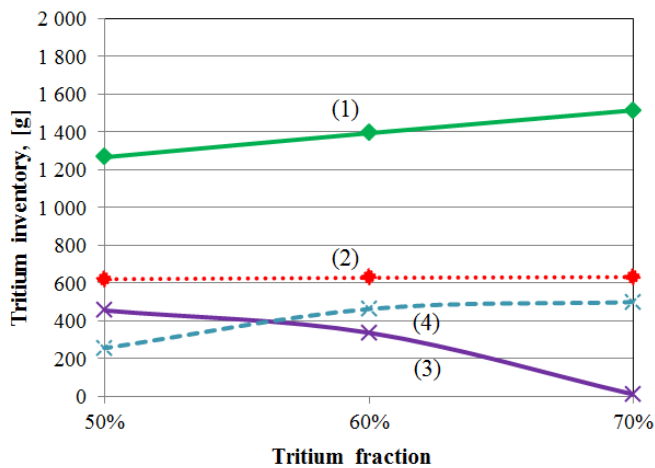


Рис. 3. Содержание трития в системах ТЦ в зависимости от фракции трития f_T в плазме для пучка $D^0 + T^0$ (1) и пучка D^0 (2). Также на графике приведено количество трития, нарабатываемого в бланкете (через 1 год) с учетом его выгорания в плазме для пучка $D^0 + T^0$ (3) и пучка D^0 (4) для $TBR = 1,2$

В табл. 2 показаны потоки частиц (D и T) через основные системы ТЦ для сценариев $D^0 + T^0$ ($f_T = 0,5$) и D^0 ($f_T = 0,7$) пучков, как наиболее эффективных с точки зрения P_{fus} и бридинга T. Эти значения могут быть использованы в дальнейшей работе для выбора кандидатных технологий для выделения и разделения изотопов водорода, детритизации извлекаемых из вакуумной камеры газов.

Таблица 2

Потоки частиц T/D через основные системы ТЦ для сценариев $D^0 + T^0$ ($f_T = 0,5$) и D^0 ($f_T = 0,7$) – пучка как наиболее эффективных с точки зрения P_{fus} и бридинга T (в моль/с; 1 моль = $2 \cdot 6,022 \times 10^{23}$ ядер/с для газа с двухатомными молекулами, таких как H, D, T или N)

	Откачка	Очистка, разделение газов	Разделение изотопов	Восстановление изотопного состава	Инжекция:			Бланкет
					PIS	NBI	GIS	
$D^0 + T^0_{NB}$	0,007/ 0,007	0,028/ 0,028	$5 \cdot 10^{-4}$ / $5 \cdot 10^{-4}$	0,028/ 0,028	$5 \cdot 10^{-4}$ / $5 \cdot 10^{-4}$	0,021/ 0,021	0,007/ 0,007	$1,6 \cdot 10^{-5}$ / 0
D^0_{NB}	0,010/ 0,004	0,010/ 0,004	$9 \cdot 10^{-4}$ / $4 \cdot 10^{-4}$	0,010/ 0,004	$9 \cdot 10^{-4}$ / $4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$ / 0,042	0,010/ 0,004	$1,6 \cdot 10^{-5}$ / 0

Заключение

Представлена архитектура топливных систем установки ДЕМО-ТИН в модели «FC-FNS». Исследовано распределения и накопления изотопов во-

дорода в системах топливного цикла термоядерного источника нейтронов на основе стационарного токамака. Поскольку топливные потоки в вакуумной камере распределяются между центральной и пристеночной плазмой, проведено совместное моделирование газовых, твердотельных и плазменных потоков топливных смесей в этих областях. Выполненное моделирование позволило оценить окно рабочих параметров для ДЕМО-ТИН при инжекции примеси неона в диверторы. Согласованные параметры основной плазмы были использованы в качестве исходных значений при моделировании потоков изотопов водорода в топливных системах ДЕМО-ТИН. Обоснована возможность снижения потоков водорода в системах откачки и инжекции.

Принципиально пересмотрена инжекция топлива различными системами, в результате газовые клапаны не рассматриваются нами в качестве способа заправки основной плазмы топливом. Основным способом заправки принята инжекция топливных пеллет, которая теперь представлена отдельными инжекторами D_2 , T_2 , DT и осуществляется со стороны сильного (HFS) и слабого (LFS) поля. Проанализирована работа систем инжекции ТЦ ДЕМО-ТИН в зависимости от параметров основной плазмы и оценены газовые потоки при различных режимах инжекции $D_2/T_2/DT$ пеллет.

Использование примеси Ne в диверторе приводит к снижению общей плотности плазмы, снижению плотности $D + T$ в плазме и, как следствие, потоков топлива в системах инжекции. В результате снижения общего инжектируемого в плазму потока топлива возрастает доля частиц, инжектируемых в плазму нагревным пучком. Для сценария D^0 -пучка и $f_T = 0,7$ это, практически, означает достаточность только одного инжектора пеллет – для фракции T_2 , так как потребность в D_2 будет полностью удовлетворена пучком нейтральных частиц из NBI. Для принятых ранее к рассмотрению сценариев использования $D^0 + T^0$ и D^0 -пучков донагрева рассчитано накопление трития в ТЦ с учетом бридинга T и его выгорания при различном соотношении T/D (f_T) в плазме. Показано, что при использовании $D^0 + T^0$ -пучка целесообразно поддерживать $f_T = 0,5$, а при использовании D^0 -пучка – $f_T = 0,6–0,7$.

Расчет накопления изотопов водорода в системах ТЦ показал, что общее количество трития в системах установки не превысит значения 2 кг с учетом бридинга трития, его сгорания и распада. Выбранные режимы инжекции позволили сформулировать требования к производительности для ключевых систем ТЦ. Однако при интегральном потоке частиц через системы ТЦ $\sim 10^{21}$ атом/с система откачки должна быть рассчитана на порядок большие потоки (для обеспечения эффективной откачки, в случае газовой выделенности из внутрикамерных элементов и поддержания давления в диверторе $p_n \sim 4$ Па, и приемлемых тепловых нагрузок на диверторные пластины во всех рассмотренных сценариях работы). Это потребует обеспечения скорости откачки $\sim 10–20$ м³/с ($S_{\text{pump}} = c_p p_n = 20–50$ м³·Па/с), что достижимо для двухдиверторной конфигурации.

Работа частично поддержана Российским Научным Фондом (№ 18-72-10162).

Список литературы

1. Kuteev B. V., Shpanskiy Yu. S. and DEMO-FNS Team. Nucl. Fusion 57 (2017) 076039.
2. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Fusion Engineering and Design 138 (2019) 289–293, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.12.003>.
3. Ананьев С. С., Длугач Е. Д., Крылов А. И., Кутеев Б. В., Панасенков А. А. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез (2018) т. 41. вып. 1. с. 5, doi: 10.21517/0202-3822-2017-41-1-5-17.
4. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Fusion Engineering and Design 109–111 (2016) 57–60.
5. Ананьев С. С., Спицын А. В. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез (2017) т. 40, вып. 1, с. 68, doi: 10.21517/0202-3822-2017-40-1-68-82.
6. Kukushkin A. S. et al. 2011 J. Nucl. Mater. 415 S497–S500
7. Pacher H. D. et al. 2011 Nucl. Fusion 51 083004.
8. Frattolillo A., Bombarda F., Day Chr., Lang P. T., Migliori S., Pégouriéd B. Fusion Engineering and Design Volume 124, 2017, 846–849.
9. Dnestrovskiy A. Yu., Kukushkin A. S., Kuteev B. V., Sergeev V. Yu. 27th IAEA Int. Conf. on Fusion Energy (Ahmedabad, India, 2018) FIP/P1-12.
10. Pacher H. D. et al. 2015 J. Nucl. Mater. 463 591–595 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.104>.

Fuel systems architecture of the fusion-neutron source DEMO-FNS

S. S. Ananyev¹, A. Yu. Dnestrovskij¹, A. S. Kukushkin^{1,2},
B. V. Ivanov¹, A. V. Spitsyn¹, B. V. Kuteev^{1,2}

¹National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

²National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia
Ananyev_SS@nrcki.ru

The DEMO-FNS neutron source project based on a tokamak with parameters $R/a = 3.2/1$ m, $B = 5$ Tl, $I_{pl} = 4-5$ MA, $P_{NBI} = 30$ MW and $P_{ECR} = 6$ MW implies the use of DT fuel mixture for plasma formation with thermonuclear parameters and DT fusion power $P_{fus} = 40$ MW. Hydrogen isotopes fuel mixture control is carried out by fuel systems integrated into the hybrid reactor DEMO-FNS complex. Fuel cycle systems (FC) should provide fuel supply to maintain stationary plasma synthesis, pump out gases from the vacuum chamber, pre-purification and separation of hydrogen from impurity gases, additional purification of chemically bound hydrogen isotopes, and separation of hydrogen isotopes to the required concentration level. To calculate the hydrogen isotopes flow in fuel systems, the FC-FNS (Fuel Cycle for Fusion Neutron Source) fuel cycle model is used. The development of the fuel systems concept for the DEMO-FNS project is described: approaches to organizing the fueling to plasma core, choosing the composition of the fuel mixture, optimizing the additional plasma heating by neutral beam injection (NBI) system (which is part of the FC) are considered. Joint modeling of gas and plasma flows of fuel mixtures in the areas of the core and divertor plasma is described, the operating parameters window for DEMO-FNS with neon impurity injection to the divertor is justified. NBI gas supply systems operation scenarios are described, the ratio of tritium/deuterium in the plasma, which provides the highest synthesis power, is determined. The variants of pellet injection from different directions depending on the parameters of the main plasma are considered.

УДК 543.51

МИ-40 ТРИТИУМ — новый прибор для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей. Перспективы отечественной масс-спектрометрии для изотопного анализа легких газов

**А. А. Семенов, А. В. Лизунов, А. С. Аникин, А. Н. Букин,
И. Г. Лесина, А. С. Бердников¹, В. Д. Саченко¹,
С. В. Масюкевич¹, А. А. Дьяченко¹, Л. Н. Галль¹,
Л. М. Назаренко², Е. М. Якушев², О. А. Беляева³,
И. А. Громов⁴, А. С. Антонов⁴, Н. С. Самсонова⁴, Н. Р. Галль⁴**

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», г. Москва, Россия,
AIASeменов@bochvar.ru

¹Институт аналитического приборостроения РАН, г. С-Петербург, Россия

²Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан

³ООО МС-Био, г. С-Петербург, Россия, ms-bio2011@yandex.ru

⁴Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. С-Петербург, Россия,
gall@ms.ioffe.ru

В статье говорится о разработке нового масс-спектрометра МИ-40 ТРИТИУМ, обеспечивающего разрешение мультиплетов водорода на 2–9 массовых числах с разрешающей способностью порядка 3500 при относительной интенсивности соседних ионов 10^{-3} , но не разделяющего изотопно-замещенные углеводороды, что позволило сделать прибор более компактным, дешевым и надежным. Ряд технических предложений, позволил создать оптимальный специализированный прибор с комбинацией источника ионов с электронной ионизацией и призматического масс-анализатора с двойной фокусировкой.

Тяжелые изотопы водорода дейтерий и тритий являются компонентами термоядерного горючего, которое может иметь как мирное, так и военное использование. В связи с этим их относят к специальным неядерным материалам (СНЯМ), производство и оборот этих изотопов строго контролируется и регулируется [1]. Задача изотопного анализа водородно-гелиевых смесей имеет стратегическое значение для обороноспособности государства, поскольку связана с учетом и контролем СНЯМ на предприятиях, связанных с производством и использованием дейтерия и трития. Кроме того, изотопный анализ водородно-гелиевых смесей требуется для аналитического обеспечения разработок в области управляемого термоядерного синтеза, в частности, при создании и эксплуатации международного термоядерного реактора ИТЭР. Обеспечение анализа таких смесей само по себе представляет сложнейшую техническую задачу. Это связано в первую очередь с множественным наложением сигналов от различных ионных форм, в которых могут находиться изотопы водорода и гелия во время их анализа. К тому же при анализе требуется обеспечить работу в большом диапазоне изотопных концентраций, имея одновременно высокие значения разрешающей способности и чувствительности. Ситуацию значительно усложняет то, что тритий сильно радиоактивен и опасен при попадании в человеческий организм [2]. В современной аналитической масс-спектрометрии изотопный анализ легких газов занимает значимое место. При этом масс-спектрометры для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей на мировом рынке отсутствуют в связи со спецификой их использования.

В отечественном приборостроении можно выделить несколько этапов развития изотопного анализа легких газов. Началом работ в нашей стране по этой тематике следует считать Атомный проект СССР. С началом Атомного проекта в СССР возникла необходимость обеспечения изотопного анализа как ядерных (урана, плутония), так и специальных неядерных материалов, в первую очередь – изотопов водорода, необходимых компонентов термоядерных боеприпасов. Первым советским серийным масс-спектрометром для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей стал MB2301. Его разработка была начата в 1949 году. Конструктором MB2301 выступил Р. Н. Галль из ленинградского СКБ аналитического приборостроения Академии Наук (рис. 1). В требованиях к прибору были заложены высокая разрешающая способность (5000 на 50 % высоты пиков) с возможностью измерений в диапазоне масс от 1 до 200 а.е.м. Для обеспечения этого впервые в мире был разработан масс-анализатор с неоднородным по радиусу магнитным полем. Этот прибор был модернизирован, в результате чего в 1956 г. появился масс-спектрометр для изотопного анализа легких газов MB2302, разработанный для Научного центра атомной промышленности (ныне – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»). Первый образец MB2302 был установлен и испытан в НИИ-9 (АО «ВНИИНМ»). Он стал первым в мире чисто магнитным спектрометром высокого разрешения.



Рис. 1. Р. Н. Галль (в центре) демонстрирует академикам Котельникову и Прохорову новый изотопный масс-спектрометр

В продолжение работ по анализу водородно-гелиевых смесей на рубеже 70–80-х годов прошлого века конструкторами масс-спектрометрического отдела СКБ АП, возглавляемого Р. Н. Галлем, по техническому заданию специалистов тритиевого отдела ВНИИНМ им. академика А. А. Бочвара был разработан МИЗ305 – новый масс-спектрометр с двойной фокусировкой для анализа водородно-гелиевых смесей, высоко специализированный прибор, обладавший уникальными характеристиками, длительное время остававшийся непревзойденными в мире (рис. 2). И на этот раз первый из приборов МИЗ305 был также установлен во ВНИИНМ, где с его помощью специалисты тритиевого отдела десятки лет решали различные производственные и научные задачи, разрабатывая для этого новые аналитические методики.

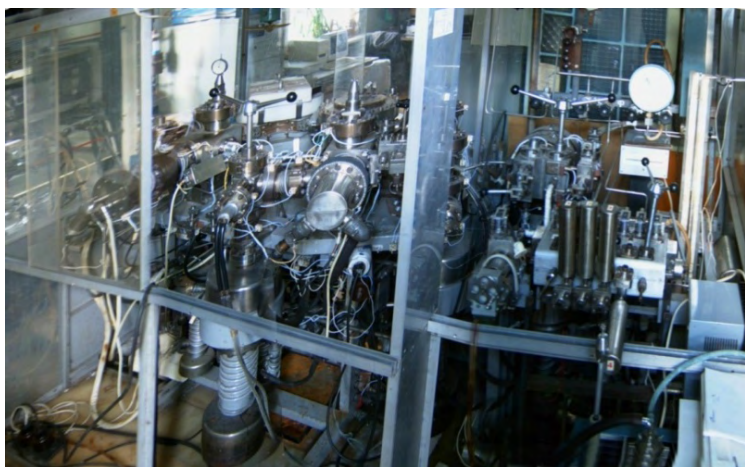


Рис. 2. Масс-спектрометр МИЗ305 с системой подготовки проб для определения изотопного состава водорода в тритийсодержащих продуктах (АО «ВНИИНМ»)

Тем не менее, со временем и МИЗ305 устарел как морально, так и физически, в связи с чем возникла потребность в разработке нового современного масс-спектрометра для изотопного анализа легких газов, удовлетворяющего всем необходимым требованиям. В середине 2000-х годов рабочая группа, состоящая из представителей многих отраслевых и внеотраслевых организаций, под руководством А. С. Штаня (НИИТФА) составила техническое задание на создание такого прибора. Разработку предполагалось проводить в масс-спектрометрической лаборатории ИАП РАН под научным руководством Л. Н. Галль. Но из-за дефицита финансирования эти работы не дошли до стадии разработки, а затем в результате реформирования Росатома прекратил свое функционирование и координационный научно-технический совет по масс-спектрометрии, благодаря которому в период с 1998 по 2005 годы был разработан и выпущен в серию целый ряд уникальных отечественных масс-спектрометров для нужд Атомной отрасли. Обсуждение вопроса создания новых специализированных отечественных масс-спектрометров в Росатоме на время прекратилось [3].

Новый этап развития отечественной масс-спектрометрии начался в 2014–2015 годах, после того, как по инициативе специалистов АО «ТВЭЛ» и АО «ВНИИНМ» прошел ряд совещаний, на которых вновь была рассмотрена проблема новых разработок отечественных масс-спектрометров. Был сформирован новый работоспособный научный коллектив, подготовивший ряд совместных публикаций в научных журналах и докладов на конференциях, в которых были сформированы технические предложения по модернизации и разработке новых масс-спектрометров [4–6]. При этом задача создания прибора для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей, несмотря на ее актуальность, долгое время уходила на задний план из-за очевидной на то время сложности и дороговизне ее решения. Однако многолетние поиски научного решения привели к успеху. Свежий взгляд на старую проблему создания прибора для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей позволил предложить новое решение задачи изотопного анализа легких газов, основанное на ранее не использованных возможностях магнитной статической масс-спектрометрии. Было подготовлено совместное техническое решение, которое подвело итог многолетней работы [6]. На его основе в настоящее время разработан и изготовлен новый специализированный масс-спектрометр МИ-40 ТРИТИУМ для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей, значительно более дешевый и простой, чем все предшествующие ему аналоги, но вместе с тем обеспечивающий требуемые аналитические характеристики (рис. 3). Более подробно об этом будет сказано ниже.



Рис. 3. Масс-спектрометр МИ-40 ТРИТИУМ с группой разработчиков и представителей заинтересованных организаций в АО «ВНИИНМ» (2019). В центре сидит – Л. Н. Галль, автор концепции магнитно-призменного масс-спектрометра для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей

Сложность задачи масс-спектрометрического изотопного анализа водородно-гелиевых смесей заключается в следующем. В диапазоне масс 2–6 а.е.м. молекулярный состав водорода представлен шестью различными молекулами: H_2 , HD , D_2 , HT , DT и T_2 . Последние три изотопомера сильно радиоактивны из-за радиоактивности трития, входящего в их состав ($T_{1/2} = 12,3$ года). При электронной ионизации молекулы не только ионизируются, но и диссоциируют, а их ионная смесь пополняется ионами-продуктами диссоциации молекул: H^+ , D^+ , T^+ , а, кроме того, ионами-продуктами ион-молекулярных реакций вида H_3^+ , H_2D^+ , HDT^+ . Гелий же, как известно, существует только в атомарном виде и в природе представлен двумя стабильными изотопами 3He и 4He , ионы которых также пополняют анализируемый ионный состав. В результате усложнения состава ионного пучка на всех массовых числах в диапазоне 2–9 а.е.м. образуются мультиплетные группы ионов (табл. 1), без разделения которых невозможно получить достоверные количественные данные о составе анализируемой газовой смеси.

Для разделения всех мультиплетных групп кроме неразрешимого дублета $^3He^+ - T^+$, как это следует из табл. 1, требуется разрешающая способность по основанию не менее чем 3500. Она в тысячи раз превышает массу самих анализируемых молекул, что и создает парадоксальную ситуацию при выборе масс-анализатора: массы ионов очень малы, а требуемая разрешающая способность значительна. Недостаток же разрешающей способности приводит к низкой достоверности результатов, а присутствие в больших количествах радиоактивного трития делает невозможным использование электронного умножителя в системах детектирования ионных пучков. Расчетные приемы и поправки на диссоциацию и ассоциацию помогают немного уточнить результаты анализа, однако доля ионов-продуктов ион-молекулярных реакций

нестабильна и зависит от настройки ионного источника. Существенно усложняют задачу количественного анализа еще два требования, относящиеся к динамическому диапазону измерений (до 10^5) и к точности определения изотопных отношений (не хуже чем 0,1 %). Ионно-оптическую схему масс-анализатора дополнительно усложняет также и необходимость иметь в анализе сопровождающие данные о присутствии в технологической смеси посторонних примесей: атмосферных газов и тритий-замещенных углеводородов, что увеличивает измеряемый диапазон масс. Полный набор параметров, необходимый и достаточный для достоверного контроля водородно-гелиевых смесей в технологиях их получения, приведен в табл. 2.

Таблица 1

Массовые числа, анализируемые ионы и требуемая разрешающая способность масс-спектрометров в диапазоне масс 1–9 (по основанию пика)

М, а.е.м.	Ионы	Разрешающая способность	М, а.е.м.	Ионы	Разрешающая способность
1	H^+	–	5	$DT^+ - H_2T^+$	3250
2	$D^+ - H_2^+$	1320		$H_2T^+ - D_2H^+$	1160
3	$^3He^+ - T^+$	150600*	6	$T_2^+ - HDT^+$	1030
	$T^+ - HD^+$	510		$HDT^+ - D_3^+$	1400
	$HD^+ - H_3^+$	1950	7	$N_2^+ - T_2H^+$	180
4	$^4He^+ - HT^+$	190		$T_2H_2^+ - D_2T^+$	1630
	$HT^+ - D_2^+$	930	8	$O^{2+} - D_2T^+$	170
	$D_2^+ - H_2D^+$	2600	9	$T_3^+ - (H_2O)^{2+}$	210

* – дублет масс-спектрометрически разделять не целесообразно.

Таблица 2

Параметры масс-спектрометра для достоверного контроля водородно-гелиевых смесей

	Параметр масс-спектрометра	Величина
1	Разрешающая способность на уровне 10 % высоты пика	3500
2	Изотопическая чувствительность, не менее	$1:10^{-5}$
3	Диапазон масс, а.е.м.	1–40
4	Точность измерений изотопных отношений, %	0,1

При анализе всех реализованных в мире вариантов конструкции масс-спектрометров для изотопного анализа легких газов было выявлено три различных подхода к используемому оборудованию для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей.

Так и не реализованный первый вариант решения этой задачи состоит в разработке прибора, ориентированного на разделение не только мультиплетов собственно водородно-гелиевой смеси (кроме дублета $^3He^+ - T^+$, масс-спектрометрически не разделяемого), но и изотопически замещенных форм

метана (массовые числа 19–30 а.е.м.), для чего необходима разрешающая способность $R_{10\%} \sim 30000$. Такой подход на первый взгляд кажется идеальным решением. Он может быть реализован изготовлением статического масс-спектрометра с двойной фокусировкой и с существенно увеличенными габаритами. На самом деле этот вариант чрезмерно сложен в изготовлении и эксплуатации, поэтому есть основания считать, что задача анализа изотопически замещенных форм метана все равно не будет решена из-за дополнительных технических трудностей

Второй вариант не позволяет разделить мультиплеты изотопно-замещенных форм метана, но предполагает измерение факта присутствия примесей и их идентификацию, что существенно упрощает и удешевляет технологию прибора. Для получения разрешающей способности порядка 3500 в этом случае вполне достаточно обычного масс-анализатора с двойной фокусировкой, а область примесей легко перекрывается изменением магнитного поля (магнитной разверткой). Именно этот подход был реализован при разработке масс-спектрометра МИ-3305 «Тритон», но прибор этого типа все равно остается крайне дорогим и сложным.

В качестве третьего следует назвать распространенный, к сожалению, вариант использования различных приборов, изначально не предназначенных для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей, но вынуждено адаптированных для решения этой задачи в условиях отсутствия специализированного масс-спектрометра. Например, для этой задачи могут быть использованы такие однокаскадные магнитные секторные масс-спектрометры как отечественные МИ1201 или импортные МАТ 271/45, которые хуже всего анализируют именно легкие массы. Мультиплеты на 3–7 массовых числах в этом случае не могут быть разрешены, а зависимость аналитических параметров от настройки источника приводят к еще большему снижению и точности анализа, и его достоверности. Этот подход, так же как и применение квадрупольных или времяпролетных масс-спектрометров, является вынужденным и связан с отсутствием требуемого масс-спектрометрического оборудования. Имея разрешающую способность на легких массах не более 500, но будучи все равно дорогими в исполнении и обслуживании, они, к сожалению, далеко не в полной мере решают задачу изотопного анализа водородно-гелиевых смесей.

Итак, несмотря на несомненные успехи в теории и практике мирового масс-спектрометрического приборостроения, предлагаемые сегодня к разработке изотопные приборы основаны на ионно-оптических концепциях 50-летней давности, что определяет ограничения в их аналитических и эксплуатационных характеристиках. Недостатки этих концепций, в свою очередь, обусловлены свойствами секторных однородных магнитных полей, у которых увеличение дисперсии ионов по массе достигается только одним способом: увеличением радиуса поворота ионов в поле, что ведет к увеличению габаритов и массы всего прибора.

В этой противоречивой ситуации удалось найти решение, которое кардинально отличается от всех предыдущих вариантов. Была разработана отечественная схема, не имеющая мировых аналогов и позволяющая изготовить прибор одновременно несложный в конструктивном исполнении, относительно

недорогой и обеспечивающий необходимое разрешение. Решение заключается в использовании двумерной магнитной призмы, необычного секторного магнитного элемента, разработанного и всесторонне изученного в 1950-е годы советским электрооптиком В. М. Кельманом. В 2016 году специалистами Института аналитического приборостроения РАН под научным руководством д.ф.-м.н., профессора Л. Н. Галль на основе магнитной призмы была разработана концепция исполнения прибора для изотопного анализа газовых смесей с массами до 9 а.е.м., удовлетворяющая всем условиям из табл. 2.

Двумерная магнитная призма представляет собой магнит с полюсными наконечниками, расположенными симметрично относительно средней плоскости (горизонтальная плоскость отклонения) и с границами, параллельными друг другу в месте входа и выхода пучка и вытянутыми в этом направлении. По своим свойствам такой элемент является полным аналогом оптической призмы, обладая только угловой дисперсией, т. е. отклоняя входящий в нее параллельный ионный пучок на различные, в зависимости от массы, углы, но не фокусируя отклоненные пучки. Для использования в качестве масс-анализатора такая магнитная призма должна быть дополнена электростатическими элементами, например, линзами, расположенными с двух сторон от магнитной призмы. При этом линза, расположенная со стороны источника ионов, превращает ионный пучок, входящий в призму, в параллельный, а линза, расположенная после призмы, фокусирует разделенные ионные пучки на требуемом расстоянии от призмы, обеспечивая для них линейную дисперсию. Работоспособность призмной оптики была экспериментально проверена в 80-х годах прошлого века при создании уникального призмного масс-спектрометра с двойной фокусировкой, позволявшего получать разрешающую способность $R_{10\%}$ вплоть до 200000 [6]. Главным свойством магнитной призмы в этом случае является независимость ее угловой дисперсии от радиуса поворота ионов. От него зависит только величина отклоняющего магнитного поля и для ионов малых масс (табл. 2) это поле невелико. Требуемая же для получения высокой разрешающей способности дисперсия задается длиной фокусного расстояния выходной линзы.

Российской компанией ООО «МС-Био» в кооперации с рядом организаций и по техническому заданию, составленному специалистами ВНИИМ, в период с 2017 по 2018 гг. разработан и выпущен специализированный масс-спектрометр МИ-40 ТРИТИУМ для решения поставленной задачи. В МИ-40 ТРИТИУМ радиус отклонения ионов 92,5 мм; при ускоряющем напряжении 5 кВ для ионов с массовым числом 9 а.е.м. (ион T_3^+) это поле составляет примерно 3000 э; линейная дисперсия составляет 345 мм на 100% $\Delta m/m$.

Новый прибор основан на группе инновационных ионно-оптических и конструкционных решений, которые позволили сделать его существенно более компактным, легким (250 кг против традиционных 1–1,5 тонн), относительно дешевым в производстве, при высоком разрешении и точности измерений. К инновационным решениям относятся:

1. Призмный масс анализатор высокого разрешения с дополнительным каналом.
2. Технология «МС-платформа».

3. Настроечные линзы «Tuning Optics».
4. Высокоэффективный источник ионов с двойной экстракцией.
5. Система ввода пробы с натекателем Мамырина.
6. Построение прибора с полугерметичной внутренней защитной зоной.

В масс-спектрометре использован призмный статический масс-анализатор, выполненный по схеме Е-Н-Е, с разрешающей способностью порядка 3500 в основном канале (рис. 4). Это позволяет разделить все мультиплеты кроме $T^+ - {}^3He^+$, для разрешения которого использовано управляемое поглощение водорода в системе напуска.

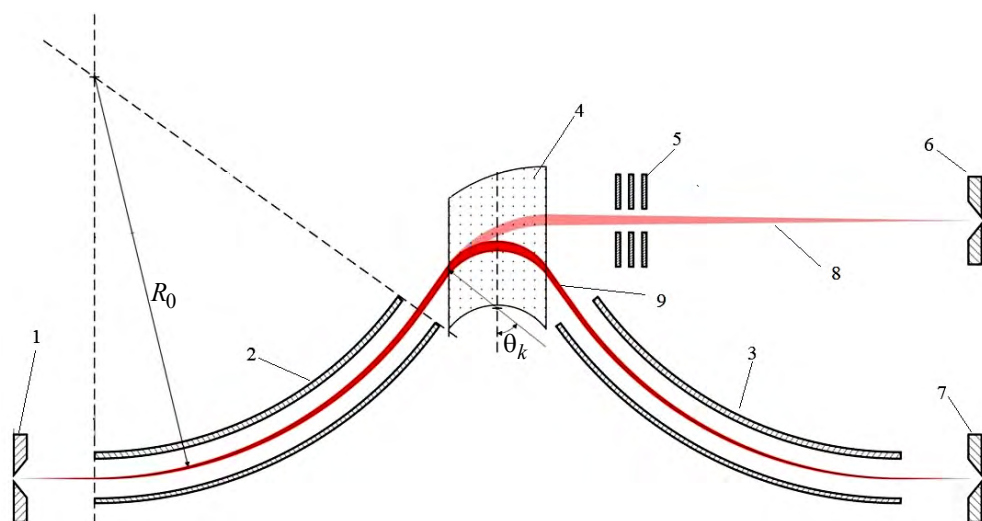


Рис. 4. Ионно-оптическая схема водородно-гелиевого изотопного масс-спектрометра с призмным масс-анализатором МИ-40 ТРИТИУМ: 1 – щель источник ионов; 2, 3 – энергоанализатор; 4 – призмный диспергирующий магнит; 5 – фокусирующая линза дополнительного канала; 6 – щель дополнительного приемника ионов; 7 – щель основного приемника ионов; 8 – траектория движения ионов дополнительного канала; 9 – траектория движения ионов основного канала; R_0 – радиус энергоанализатора;

θ_k – половинный угол отклонения ионов

Для ускорения измерений используется прецизионное управление магнитным полем с помощью ЯМР-датчика, позволяющее обеспечивать «прыжок» в нужную часть спектра с высокой точностью. Датчик расположен в высоком вакууме непосредственно в зазоре полюсных наконечников диспергирующего магнита. Точность определения величины магнитного поля в области его однородности – порядка 10^{-4} относительных единиц. Дополнительный канал в масс-анализаторе (рис. 4) обеспечивает измерение следов атмосферных газов, которые могут присутствовать в смеси, осуществляя его одновременно с работой основного канала. Предел детектирования канала находится на уровне 10^{-4} от основных пиков пробы. Разрешающая способность в дополнительном канале не превышает 60 для того, чтобы обеспечить макси-

мальную чувствительность дополнительного канала по отношению к атмосферным газам.

Система ввода пробы обеспечивает возможность подключения пробозаборных баллонов с пробой и стандартом и их быстрой смены, а также подключения к технологической магистрали. Очистка системы ввода пробы производится автоматически по специальному алгоритму, включающему в себя чередующиеся три цикла откачки и два цикла продувки сухим азотом. После очистки доля предыдущей пробы не превышает 10^{-4} . Время очистки системы ввода пробы не превышает 3 минут, полное время измерения с накоплением сигнала составляет ~ 10 мин.

Источник ионов с двойной экстракцией за счет поднятой под потенциал передней крышки камеры ионизации и за счет экстрагирующего электрода обеспечивает высокую яркость и низкую расходимость пучка ионов, но при более высоком, чем обычно, энергетическом разбросе. Он хорошо согласуется со схемами с двойной фокусировкой

Линзы системы Tuning Optics, входящие в состав ионно-оптической схемы, представляют собой линзы горизонтальной фокусировки со значительным фокусным расстоянием, предназначенные для точной подстройки эффективных длин входного и выходного плеч масс-спектрометра. Эти линзы позволяют снизить требование к точности изготовления и установки элементов ионно-оптической схемы за счет возможности электрической юстировки прибора.

Прибор построен по технологии «МС-платформы»: все значимые ионно-оптические элементы, в том числе полюсные наконечники диспергирующего магнита, устанавливаются в высоком вакууме на единой платформе, обеспечивающей их точную юстировку. Вертикальное расположение платформы устраняет риск ее деформации под собственным весом и вместе с тем позволяет дополнительно уменьшить площадь, занимаемую прибором в рабочем помещении. Магнитопровод и магнитодвижущие катушки располагаются в области атмосферного давления и сообщаются с полюсными наконечниками через магнитопрозрачные стенки камеры.

Платформа установлена в единой вакуумной камере, которая откачивается одновременно турбомолекулярным и магниторазрядным насосами для уменьшения дискриминаций при откачке. Вакуум в камере в режиме измерений $\sim 10^{-6}$ Торр.

Прибор построен по зональной схеме с обеспечением внутренней защитной зоны. Он закрыт квазигерметичным кожухом, в верхней части которого расположен вентилятор, непрерывно отводящий газ из-под кожуха в спецвентиляцию. Газовые потоки внутри кожуха рассчитаны так, чтобы газ, выделяющийся при смене пробозаборного баллона, уносился в вентиляцию.

Так как дублет $^3\text{He}^+ - \text{T}^+$ не может быть разрешен масс-спектрометрически, для измерения доли трития на фоне присутствия ^3He в состав масс-спектрометра введен узел удаления водорода из пробы. Принцип его работы заключается в диффузии водорода через нагретую палладиевую мембрану. В настоящий момент эффективность данного устройства неизвестна и подлежит экспериментальному определению.

Масс-спектрометр оснащен всей необходимой электроникой, позволяющей настраивать прибор с управляющего персонального компьютера и проводить измерения в автоматическом режиме. Управляющая программа позволяет осуществлять сканирование спектра по специальному алгоритму, минимизирующему время измерения, индицировать текущее состояние, настраивать диапазон сканирования в пользовательском режиме, рассчитывать нуклидный состав пробы и её изотопный состав по отношению к эталону.

Завершение отладки масс-спектрометра МИ-40 ТРИТИУМ и размещение прибора на тритиевом участке АО «ВНИИНМ» ожидается к концу 2019 года. На дальнейшую перспективу намечены разработка и метрологическая аттестация методик анализа изотопных смесей водорода, как содержащих, так и не содержащих тритий, внесение прибора в реестр измерительных средств, а также изготовление и поставка серии приборов в обеспечение заинтересованных предприятий ГК «Росатом».

Таким образом:

– Разработан, изготовлен и в настоящее время проходит настройку специализированный масс-спектрометр МИ-40 ТРИТИУМ с двойной фокусировкой и призмным масс-анализатором для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей.

– Прибор создан на основе опережающих инновационных технологий, позволивших сделать его легким, компактным без потери точности и чувствительности измерений.

– Прибор ориентирован на решение задач учета и контроля СНЯМ, а также на технологические задачи предприятий, работающих с тяжелыми изотопами водорода, таких как ФГУП «ПО «Маяк», РФЯЦ-ВНИИЭФ, ФГУП ВНИИА им. Н. Л. Духова и АО «ВНИИНМ», ПИЯФ им. Б. П. Константинова и др.

Авторы выражают благодарность всем тем, кто поддержал инициативу создания нового прибора, своим соавторам и коллегам, оказавшим помощь в работе, в том числе Т. Э. Кулешовой (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН) и Prof. H. Wollnik (California Univ., USA).

Список литературы

1. НП-030-12. Основные правила учета и контроля ядерных материалов.
2. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат. 1985, 248 с.
3. Семенов А. А. История и перспективы создания отечественных масс-спектрометров для изотопного анализа легких газов // Вопросы атомной науки и техники. Серия материаловедение и новые материалы. 2017, вып. 3 (90), с. 74–87.
4. Баженов А. Н., Фомина Н. С., Галль Н. Р., Галль Л. Н., Семенов А. А., Кудрявцев В. Н., Лизунов А. В., Лесина И. Г. Аналитические возможности детектирования следовых количеств бериллия с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД // Атомная энергия. 2015, т. 118, № 1, с. 34–37.

5. Галль Л. Н., Кузьмин А. Г., Манойлов В. В., Саченко В. Д., Сведенцов В. Л., Хасин Ю. И., Галль Н. Р., Рязанцева Н. Н., Милешкин Ю. А., Семенов А. А., Кудрявцев В. Н., Лесина И. Г., Иванов Б. В., Лизунов А. В. Пути трансформации ионно-оптической системы статического масс-спектрометра МСД-650 для повышения достоверности и точности результатов изотопного анализа водородно-гелиевых смесей // Вестник Актыбинского регионального государственного университета. 2016, № 2, с. 49–51.

6. Галль Л. Н., Семенов А. А., Кудрявцев В. Н., Лизунов А. В., Лесина И. Г., Иванов Б. В., Букин А. Н., Штань А. С., Кирьянов Г. Е., Антонов А., Галль Н. Р. Новые решения в масс-спектрометрическом изотопном анализе водородно-гелиевых смесей. Условие получения достоверных данных // Научное приборостроение. 2016, т. 26, № 3, с. 24–34.

MI-40 TRITIUM: a new instrument for hydrogen-helium mixture isotopic analysis. Progress in russian mass-spectrometry for isotopic analysis of light gases

A. A. Semenov, A. V. Lisunov, A. S. Anikin, A. N. Bukin,
I. G. Lesina, A. S. Berdnikov¹, V. D. Sachenko¹,
S. V. Masukevich¹, A. A. Diachenko¹, L. N. Gall¹,
L. M. Nazarenko², E. M. Yakushev², O. A. Beliaeva³,
I. A. Gromov⁴, A. S. Antonov⁴, N. S. Samsonova⁴, N. R. Gall⁴

Bochvar Institute, Moscow, Russia, AIAsemenov@bochvar.ru

¹Institute for Analytical Instrumentation of RAS, St. Petersburg, Russia

²Nuclear Physics institute, Almaty, Kasakhstan

³MS-bio Ltd, St. Petersburg, Russia, ms-bio2011@yandex.ru

⁴Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russia, gall@ms.ioffe.ru

The paper concerns the new domestic mass-spectrometry MI-40 TRITIUM development. The instrument can resolve multiplets at 2–9th mass units having resolution of about 3500 at neighbor ion current ratio of 10^{-3} ; however it should not resolve isotopically substituted hydrocarbons, to make the mass-spectrometer cheaper, more compact and robust. A number of technical ideas have been put forward to optimize a specialized instrument based on a combination of electron ionization ion source and prism double focusing mass-analyzer.

УДК 621.039.6

Визуализация распределения трития методом радиолуминографии

**И. Г. Лесина¹, А. А. Семенов¹, А. С. Аникин¹,
Н. Е. Забирова¹, А. В. Лизунов¹, Р. М. Дроздов¹,
А. С. Крюкова¹, А. Н. Букин^{1,2}, Н. П. Бобырь^{1,3}**

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия, IGLesina@bochvar.ru

В докладе говорится об уникальных возможностях метода радиолуминографии при исследовании материалов, содержащих тритий.

Большинство методов анализа изотопов водорода в конструкционных и функциональных материалах позволяют судить только об интегральных величинах их концентраций, не давая информации о распределении водорода в образце. Однако существует такой высокоинформативный метод анализа как радиолуминография, позволяющий с высокой точностью определять содержание и распределение трития в различных материалах. Это открывает новые перспективы в исследованиях взаимодействия водорода с конструкционными и функциональными материалами.

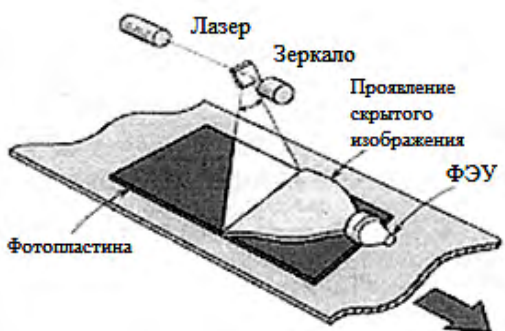
Метод радиолуминографии по существу является усовершенствованным методом давно используемой авторадииографии. В радиолуминографии вместо чувствительной мелкозернистой фотопленки используют специальные пластины для визуализации. Определение интенсивности излучения с использованием пластин для визуализации основано на явлении люминесценции из пластин, подвергнутых облучению. Фотостимулированная люминесценция имеет ряд принципиальных отличий от катодолуминесценции. Катодолуминесценция возникает как немедленный результат взаимодействия электрона с люминисцирующей матрицей (катодом), а при фотостимулированной люминесценции в матрице бета-частицы только формируют скрытое изображение, которое может сохраняться на пластине достаточно долго, а для снятия этого изображения требуется специальная процедура сканирования лазерным лучом

которая по сути и является же фотостимулированной люминесценцией. К тому же при фотостимулированной люминесценции изображение может формироваться не только электронами (бета-частицами), но и другими видами излучения, например альфа-частицами. При этом сам термин «катодолюминесценция» противоречит наблюдаемому явлению, так как заряд альфа-частиц положительный.

Улавливание поверхностью пластины бета-частиц, образующихся при распаде трития, приводит при ее контакте с радиоактивным образцом к формированию на ней скрытого изображения, благодаря чему становится возможным определять с высокой точностью как распределение трития по поверхности образцов из различных материалов, так и его общее содержание в образце. В этом заключается уникальность метода радиолюминографии. На рис. 1 представлен прибор для считывания скрытого изображения, образованного тритием, и схематичное изображение этого процесса.



а



б

Рис. 1. Прибор для снятия скрытого изображения распределения трития с пластиной для визуализации Fuji BAS 1800II (а) и схема этого процесса (б)

Скрытое изображение представляет собой распределенные на фотостимулируемом материале электронные и дырочные центры. Обычно используют пластины, состоящие из подложки с нанесенной на нее смесью из кристаллов фотостимулируемых материалов и связывающего кристаллы полимера. При сканировании под действием света из спектральной области поглощения одного из центров происходит проявление скрытого изображения, заключающееся в испускании квантов света определенной длины волны, которые регистрируются различными методами одновременно со сканированием [1–3]. Принцип работы пластины для визуализации представлен на рис. 2.

Специалисты АО «ВНИИНМ» в своей работе для регистрации излучения трития традиционно используют специальные фотопластины BAS-TR2025 размером 200×250 мм фирмы «Фуджи» (Япония). Пластины для визуализации класса TR оптимизированы для работы с тритием, поскольку бета-излучение этого изотопа обладает очень низкой энергией. В пластинах для работы с тритием нет изолирующего полимерного покрытия на чувствительном слое, что позволяет испускаемым электронам беспрепятственно с ним контактировать. Пластина состоит из люминесцентного слоя толщиной 50 мкм и подложки

толщиной 410 мкм. Люминесцентный слой изготовлен из смеси люминофора $\text{BaFBr0,85I0,15:Eu}^{2+}$ и связывающего кристаллы люминофора полимера (C/H/N/O = 8/12/2/1) состава 20:1 по массе. Подложка состоит из слоя полиэтилентерефталата толщиной 250 мкм, покрывающего основу из феррита толщиной 160 мкм.

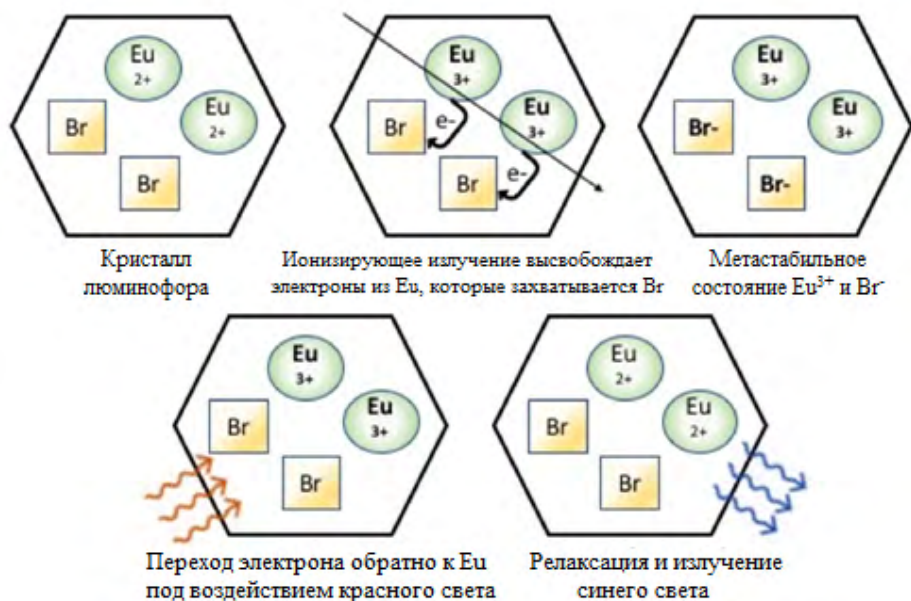


Рис. 2. Принцип работы пластины для визуализации

Под действием бета-частиц, испускаемых тритием, в люминофоре пропорционально дозе облучения накапливаются электронные F-центры и дырочные центры ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), создающие скрытое изображение распределения трития на поверхности образца, находящегося на пластине для визуализации.

После контакта с исследуемым радиоактивным образцом пластину помещают в считыватель, где под действием сфокусированного луча лазера последовательно в каждой точке возникает фотостимулированная люминесценция. Под действием излучения He-Ne лазера красного диапазона видимого спектра (633 нм) электроны освобождаются из F-центров и аннигилируют с дырочными центрами Eu^{3+} , образуя при этом ионы Eu^{2+} в возбужденном состоянии, которые менее чем за одну миллисекунду переходят в основное состояние. При этом выделяются кванты излучения с длиной волны, принадлежащей сине-фиолетовому диапазону видимого спектра (390 нм). Эти кванты через световод попадают на фотоумножитель и регистрируются в виде аналогового электрического сигнала, конвертируемого затем в цифровой сигнал. С помощью программы «Science Lab Software – Image Gauge v4.0» фирмы «Фуджи фильм» распределение интенсивности фотостимулированной люминесценции выводится на экран монитора, что позволяет установить распределение трития по поверхности исследуемого образца. Внешний вид радиолюминограмм различных образцов приведен на рис. 3.

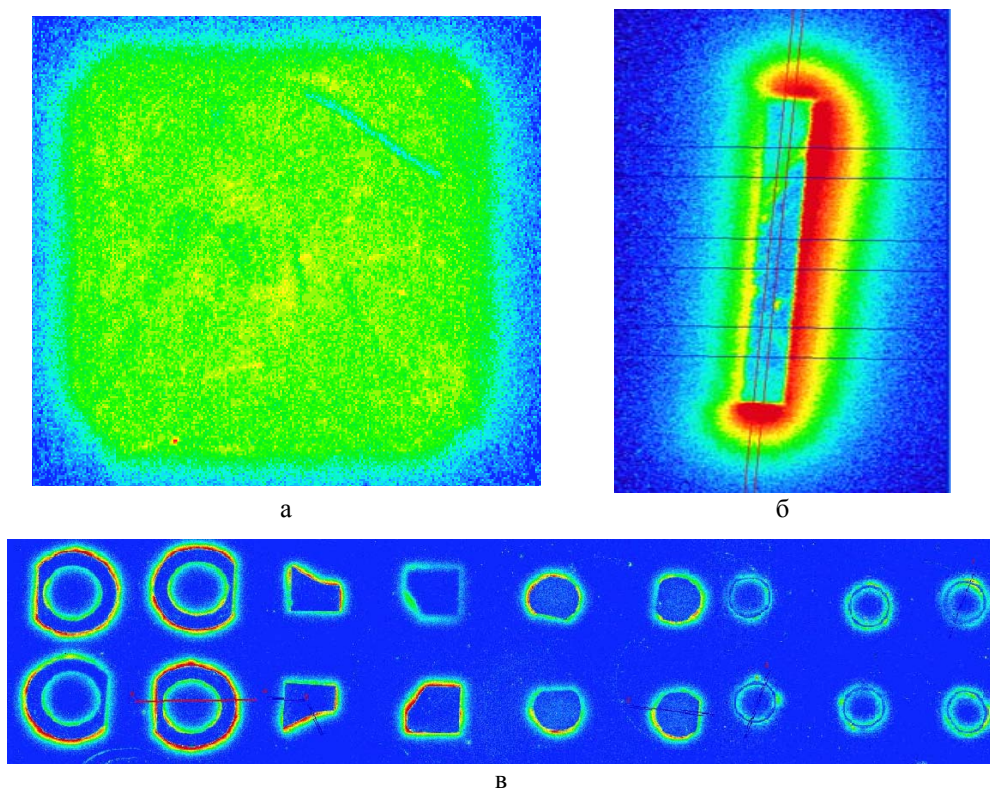


Рис. 3. Типовые радиолюминограммы поверхности образцов, насыщенных тритием: а – образец вольфрама; б – срез образца вольфрама; в – срезы образцов различных форм и размеров

Перед каждым считыванием для сохранения постоянной чувствительности в приборе автоматически проводится новая калибровка. Перед считыванием оператор может выбрать чувствительность, динамический диапазон, размер области считывания и пространственное разрешение. Для повторного использования пластины скрытое изображение уничтожается путем облучения пластины равномерным потоком света в устройстве стирания IPE-2 в течение заданного времени. Кассета BAS 2025 используется для обеспечения равномерного контакта между образцом и пластиной для лучшей чувствительности, однородности и пространственного разрешения.

Поверхности пластины могут достигать бета-частицы только с тех глубин образца, которые не превышают длины свободного пробега электрона с максимальной энергией излучения. Для получения лучшего пространственного разрешения необходимо обеспечить плотный и равномерный контакт образца с поверхностью пластины. Однако при этом пластина загрязняется тритием, что препятствует ее повторному использованию. Предельное пространственное разрешение пластины определяется размером кристаллитов люминофора и равно ~ 5 мкм. Действующее разрешение пластины и считывателя BAS-1800II составляет 50 мкм и связано со свойствами оптической системы считывателя.

Для определения соотношения поверхностной активности образцов и интенсивности фотостимулированной люминесценции в АО «ВНИИНМ» использовали микрошкалу RPA 510 фирмы «Амершам» (США) с 16 значениями активности трития (рис. 4). Микрошкала состоит из двух полимерных полосок толщиной 50 мкм и размером $21 \times 3,5$ мм. Концентрация трития в полоске RPA 506 составляет ~ 2960 Бк трития, в полоске RPA 507—296 Бк. Обе полоски содержат по восемь секций известной активности, разделенных слоями неактивного материала шириной 1 мм. Время экспозиции тритиевой шкалы для получения достаточной статистической точности в экспериментах АО «ВНИИНМ» составляло 20 ч. При длительном хранении микрошкал «Амершам» требуется учитывать радиоактивный распад трития, приводящий к снижению их активности.

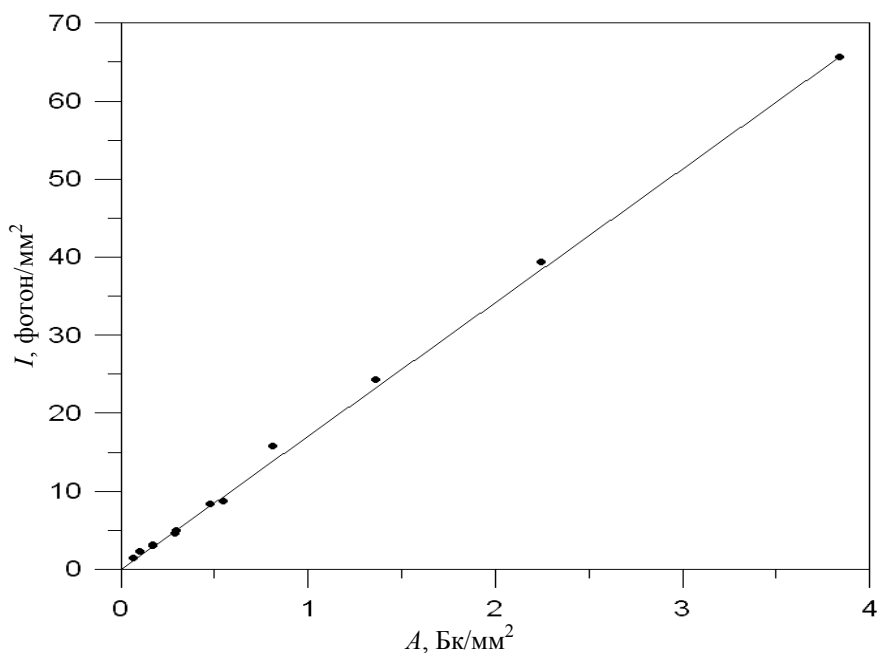


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от активности трития

При измерениях распределения трития в исследуемых образцах время экспозиции (т. е. контакта пластины для визуализации с исследуемым радиоактивным образцом) определяется активностью исследуемых образцов и может составлять величину от десятков секунд до нескольких суток. Время считывания изображения всей пластины, как правило, составляет 3 мин. Для коррекции интенсивности фотостимулированной люминесценции в зависимости от времени выдержки были проведены измерения нескольких тритийсодержащих стальных образцов с продолжительностью от 1 мин до 20 ч. Так было установлено, что интенсивность фотостимулированной люминесценции ослабляется за 20 ч экспозиции в среднем на 37,7 %, или в 1,6 раза.

Для определения содержания трития в массивных образцах из различных металлов и сплавов их подвергают резке с охлаждающей жидкостью на высокоточном отрезном станке Brillant 221 (рис. 5), что исключает нагревание образца, а следовательно и десорбцию трития с поверхности среза, после чего на срезе исследуют профиль распределения трития (рис. 6). Интегрирование профиля распределения по площади среза, а затем и по всему образцу позволяет определить в нем общее содержание трития, которое хорошо согласуется с другими методами определения, например, с определением общей активности трития в растворенном образце методом жидкостной сцинтилляции.

Следует обратить внимание на то, что если не принимать специальных мер, то на пластинах для визуализации по периметру экспонируемых образцов на радиолюминограммах присутствует область засветки, вызванной бета-излучением с боковой поверхности образцов (левое и правое плечи, отходящие от максимумов на графике распределения на рис. 6,б). Засветки можно избежать, если перед резкой образца залить его специальным компаундом. Но в большинстве случаев этими участками радиолюминограммы просто пренебрегают, так как они никак не искажают изображение той области, которая соответствует непосредственному контакту поверхности исследуемого образца с пластиной для визуализации и собственно несет информацию о распределении трития.

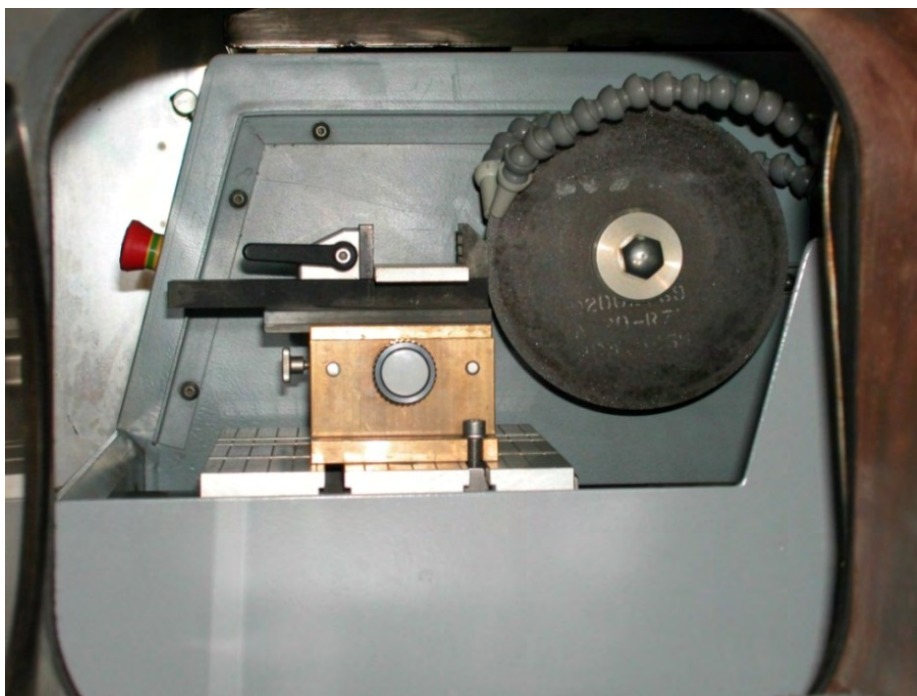


Рис. 5. Высокоточный отрезной станок Brillant 221

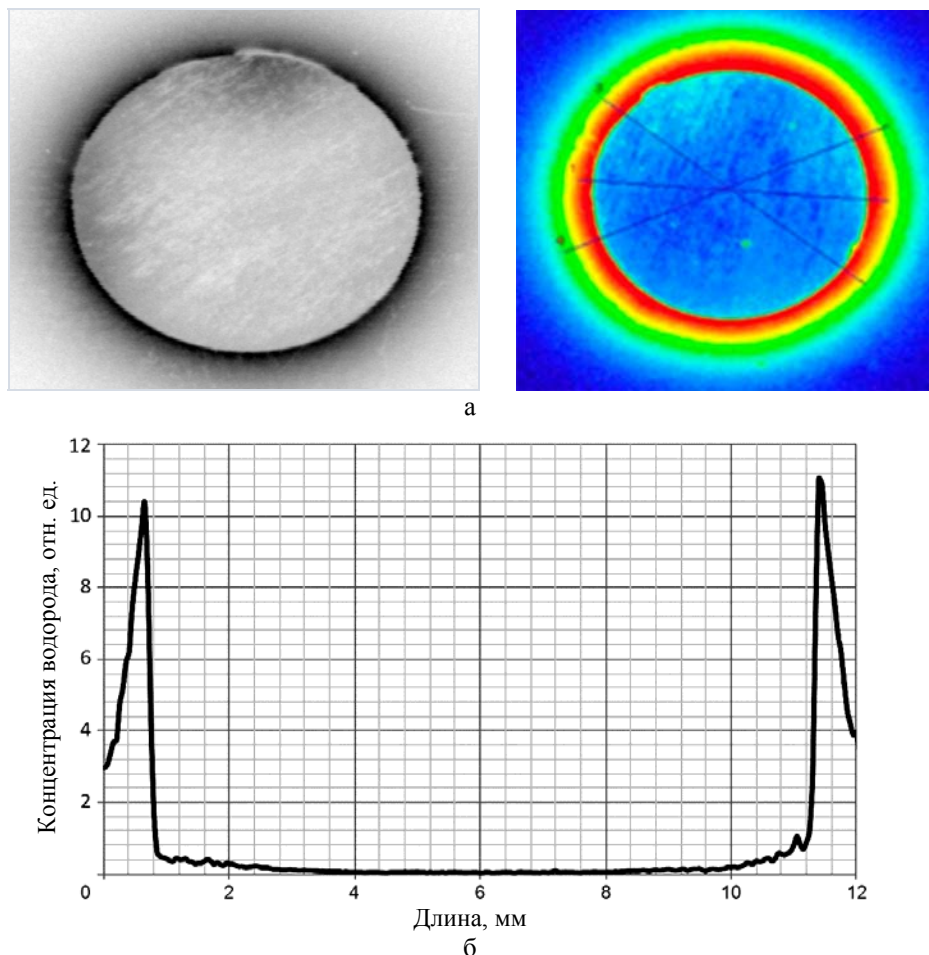


Рис. 6. Радиолуминограммы среза стержня, насыщенного тритием (а), и измеренный профиль распределения трития по толщине образца на этом срезе (б)

Метод радиолуминографии оказался очень удобен при определении закономерностей диффузии трития в конструкционных материалах. В частности, он позволяет определять коэффициенты диффузии трития в широком диапазоне температур, даже в тех случаях, когда применение мембранных методов затруднено. Если обеспечить постоянство давления трития и концентрация у поверхности при насыщении образцов, а продолжительность выдержки образцов в тритии выбрать таким, чтобы сохранить в центре образца область с нулевой концентрацией трития, то его распределение в образце будет соответствовать модели с постоянным источником и бесконечным стоком [4]. Аналитическое решение уравнения диффузии в этом случае имеет следующий вид:

$$c_z = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1)$$

где c_z – концентрация трития на глубине z , c_0 – концентрация трития на поверхности, D – коэффициент диффузии, t – время выдержки.

$\text{Erfc}(x)$ – дополнительная функция ошибок (ДФОШ), определяемая выражением:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt. \quad (2)$$

Как оказалось, уравнение (1) в большинстве случаев очень хорошо описывает распределение трития в металлах и сплавах, получаемое методом радиолюминесценции. На рис. 7 в качестве примера приведен пример аппроксимации экспериментальных данных по распределению трития в стали марки 316L формулой (1), соответствующей диффузионной модели с постоянным источником и бесконечным стоком. Активность представлена в количестве задетектированных фотонов синего света. Результат определения коэффициента диффузии трития согласуется с литературными данными по диффузии трития в исследуемой стали ($2,31 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) [5]. Незначительные расхождения в результатах, могут быть, связаны с изотопными эффектами.

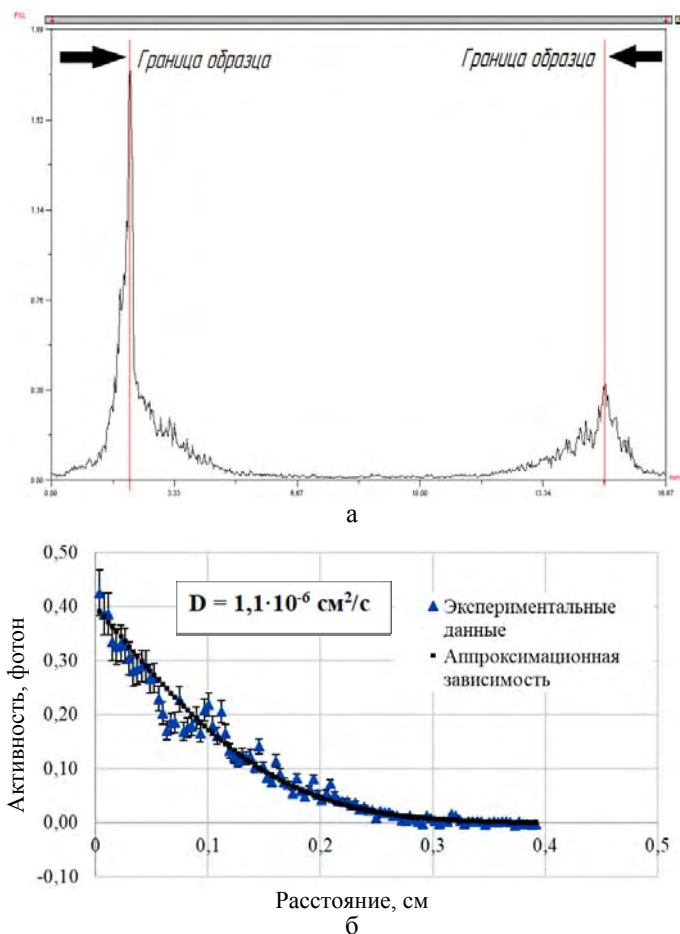


Рис. 7. Пример аппроксимации (б) экспериментальных данных по распределению трития в стали марки 316L (а) диффузионной моделью с постоянным источником и бесконечным стоком

Если тритий распределен в каком-либо материале, то взаимодействие бета-частиц трития со средой приводит к возникновению тормозного рентгеновского излучения. Выход и энергетические характеристики этого излучения зависят от состава среды и распределения трития. Максимальная энергия тормозного излучения при этом равна максимальной энергии бета-частиц (для трития $\sim 18,6$ кэВ). Таким образом, пластина для визуализации при контакте с тритийсодержащими материалами будет регистрировать не только электроны (бета-частицы), но и сопутствующее рентгеновское излучение. Измерение интенсивности люминесценции при экранировании пластины для визуализации тонкой полиэтиленовой пленкой, поглощающей бета-излучение, показало, что вклад рентгеновского излучения составляет менее 0,25 %. Минимально измеряемая активность бета-излучения по нашим оценкам составляет $A_{\min} = 1,9 \cdot 10^2$ Бк/мм³ [3].

Тормозное рентгеновское излучение, несмотря на существенно меньший вклад в формирование скрытого изображения, оказывается очень удобным при сопоставлении общего содержания трития в тех случаях, когда значительная часть бета-излучения поглощается толщиной материала образца и не доходит до поверхности, контактирующей с пластиной для визуализации. Легко видеть, что у источников бета-излучения на основе тритида титана интенсивность детектируемого бета-излучения не пропорциональна содержанию трития в источнике в связи с ростом самопоглощения по мере увеличения толщины слоя титанового геттера (рис. 4,а), тогда как интенсивность тормозного рентгеновского излучения, определяемого методом радиолюминографии, практически линейно зависит от содержания трития в образце даже для образцов с толщиной титанового геттера 3 мкм, когда до поверхности доходит менее 5 % всего бета-излучения трития (рис. 4,б). В этом случае оказались удобны в применении пластины другого типа – BAS IP SR. Кроме того, с помощью метода радиолюминографии возможно исследовать распределение трития на поверхности источников бета-излучения (рис. 4,в,г).

Пластины для визуализации класса SR предназначены для работы не с тритием, а с сильными бета- и гамма-эмиттерами (¹⁴C, ¹²⁵I, ¹³¹I, ³²P, ³³P, ³⁵S и ^{99m}Tc) в высоком разрешении, когда необходима визуализация образцов с разрешением точек размером 10 мкм. Они имеют специальное полимерное покрытие, защищающее поверхность от непосредственного контакта с радиоактивным образцом. Этот слой практически полностью поглощает бета-излучение трития, но прозрачен для его тормозного рентгеновского излучения. Это позволило использовать эти пластины для сопоставления активности образцов с тритийсодержащими слоями различной толщины, когда обычные пластины класса TR недостаточно информативны (рис. 4).

В настоящее время в распоряжение АО «ВНИИНМ» поступил второй, более совершенный прибор для исследования поверхностной активности трития методом радиолюминографии Amersham Typhoon, производства GE Healthcare. Основным преимуществом данного прибора является более высокое разрешение сканирования – до 10 мкм, что является наивысшим достижением в мировой практике.

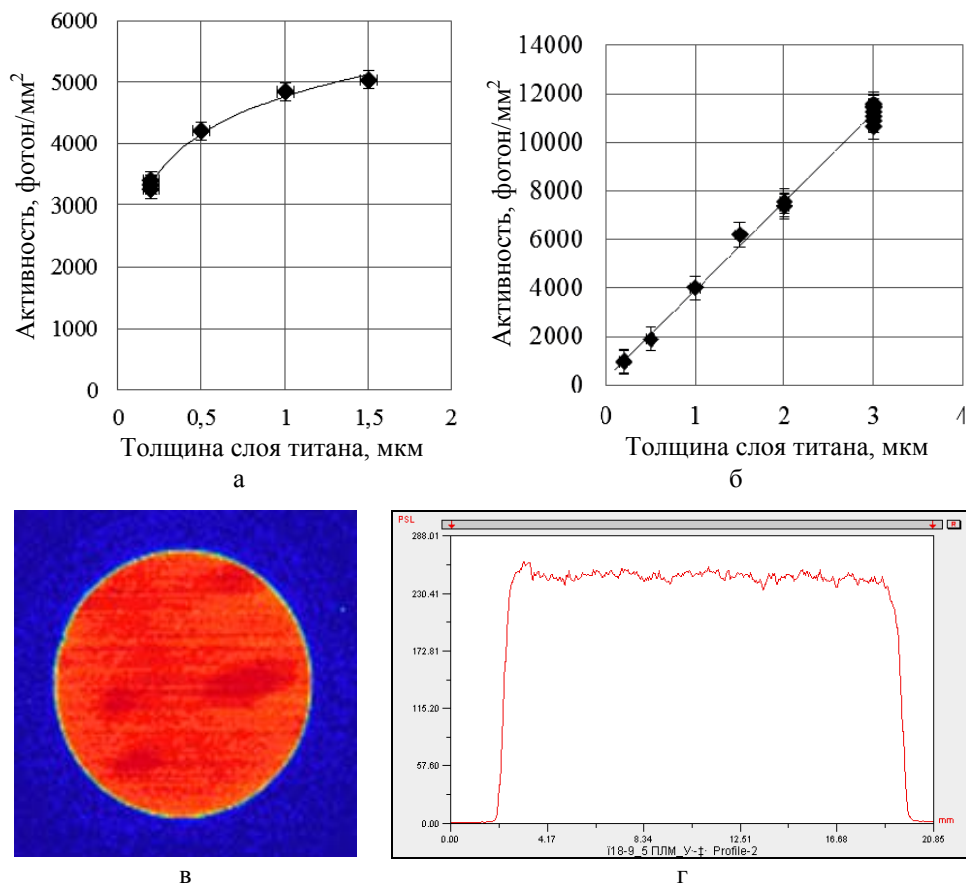


Рис. 4. Измерение активности бета-источников с различной толщиной слоя титана методом радиолуминографии с использованием пластин для визуализации различного типа: BAS IP TR, детектирующих бета-излучение (а), и BAS IP SR, регистрирующих только тормозное рентгеновское излучение (б). Тритий равномерно распределен в слое титанового геттера, его содержание в образцах пропорционально толщине титанового слоя. Типичное распределение трития (г) на поверхности бета-источника (в)

Выводы

1. В АО «ВНИИНМ» впервые в России применен уникальный метод радиолуминографического анализа трития в материалах, позволяющий определять не только содержание, но и его распределение по поверхности.

2. Использование двух типов пластин позволяет проводить измерение трития не только по бета-излучению, но и по тормозному рентгеновскому излучению, что существенно повышает информативность метода.

3. Метод радиолуминографии позволяет исследовать взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, определять активности в источниках бета-излучения, а также рассчитывать диффузионные характеристики.

Список литературы

1. Иванов Б. В. Радиолуминография как метод изучения взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами: область применения, достоинства и недостатки // Сборник докладов Девятого конгресса молодых ученых по химии и химической технологии секция Инженерная физическая химия, наноматериалы и нанотехнологии. – М., 2013.
2. Плявинь И. К., Тале А. К. Пространственное распределение дефектов в фотостимулируемых щелочно-галогидных кристаллах // Автометрия, 2001, № 6, с. 3–19.
3. Ривкис Л. А., Прыкина И. Г., Филин В. М., Булкин В. И., Андреев Б. М. Измерение распределения трития методом радиолуминографии // Атомная энергия, 2008, т. 104, вып. 3, с. 164–169.
4. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Иностранная литература, 1958.
5. Grant D. M., Cummings D. L., Blackburn D. A. Hydrogen in 316 steel – diffusion, permeation and surface reaction / Journal of Nuclear Materials 152 (1988) 139–145 North-Holland, Amsterdam.

Visualization of tritium distribution by radioluminography

I. G. Lesina¹, A. A. Semenov¹, A. S. Anikin¹, N. E. Zabirowa¹,
A. V. Lizunov¹, R. M. Drozdov¹, A. S. Kryukova¹, A. N. Bukin^{1,2},
N. P. Bobyr^{1,3}

¹Stock Company «A. A. Bochvar High-technology Research Institute
of Inorganic Materials»

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

³National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia,
IGLesina@bochvar.ru

The paper describes the unique features of the radioluminography method for tritium containing materials investigations.

УДК 669.286

Технологические особенности создания новых ускорительных нейтронных трубок

А. С. Хапов, С. В. Чеканов, А. В. Военнов

Всероссийский НИИ Автоматики им. Н. Л. Духова, г. Москва, Россия
vniia4@vniia.ru

Повышение требований к качеству нейтронных трубок (НТ) требует постоянного поиска новых материалов и технологий их получения, отвечающих высоким требованиям, предъявляемым к физико-механическим и химическим свойствам. В работе проведена оценка влияния наноструктурированного состояния поликристаллической напыленной пленки титана на ее сорбционные свойства. Проведен анализ возможности использования новых сплавов в качестве сорбента и подложек мишеней НТ.

Введение

Современные технологии совершенствования и создания новых материалов дают широкие возможности для формирования заданной структуры и химического состава материалов. Все возрастающие требования к качеству материалов на практике приводит к совершенствованию существующих и поиску новых методов получения и управления свойствами и структурой материалов [1].

Мишень линейного ускорителя нейтронов представляет собой сложную гетроструктуру, состоящую из нескольких функциональных слоев. Гидридообразующим (сорбирующим) покрытием мишени является титановый слой, который формируется с помощью различных методов напыления. Для получения покрытия с определенными заданными свойствами в работе использовались методы напыления, основанные на различных физических принципах, например, такие как: электроннолучевое, магнетронное и ионное напыление [2]. При этом изучалось влияние различных режимов напыления и подбирались их оптимальные варианты для получения нужного качества пленки титанового сорбента на различных подложках.

Также в работе использованы различные технологические подходы и режимы насыщения титанового сорбента изотопами водорода. В технологический процесс изготовления мишени внесены новые алгоритмы опытной обработки деталей с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния подложки на свойства напыляемого титанового покрытия использовали поликристаллическую и монокристаллическую структуру молибденовой подложки.

Первой изучалась мишень на основе подложки из поликристаллического молибдена, которая изготавливалась штамповкой из прокатного листа, при этом поверхность подложки не подвергалась ни шлифованию, ни полировке. Исследование образцов проводили с применением двулучевой системы электронного микроскопа (ЭМ) с интегрированной ионной колонной. Шероховатость подложки «передается» титановому напылению, формируя его рельеф. При этом в местах наиболее резких перепадов высот профиля между кристаллитами титана образуются дополнительные границы, они как бы дробятся. На рис. 1 стрелками обозначены «переходящие» от подложки к напыленному слою границы.

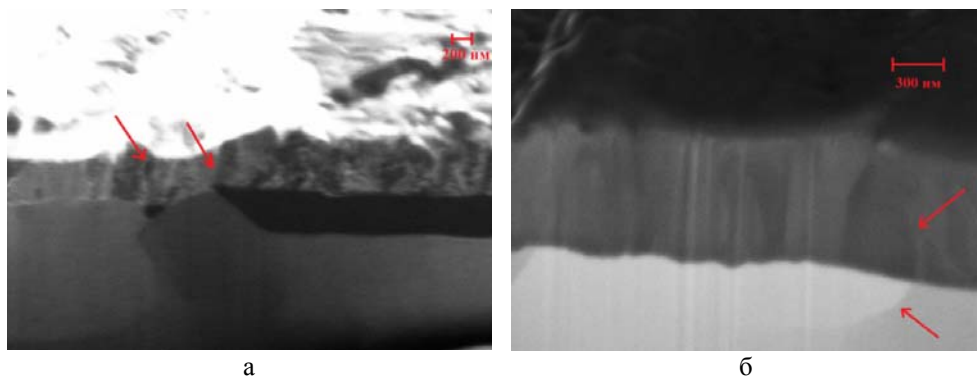


Рис. 1. Иллюстрация явления «наследования» профиля поверхности подложки слоем напыленного сорбента: а – изображение в отраженных ионах; б – изображение в отраженных электронах

По рис. 1 можно оценить величину кристаллитов молибдена в приповерхностном слое подложки, которая составляет в среднем ~ 5 мкм, что меньше значения, полученного при изучении структуры собственно подложки (до напыления), которое составляло 30–40 мкм. Уменьшение размеров зерен и появление субмикронных кристаллитов (субзерен) с малой кристаллографической разориентированностью вероятно связано с рекристаллизацией молибдена в поверхностных слоях подложки при нагреве электронным лучом в процессе напыления. Области поверхности с остаточными напряжениями, а также дефектами, образованными во время изготовления подложки с использованием прокатки и штамповки, являются центрами начала рекристаллизации в приповерхностных слоях образца. На поперечном срезе также отмечается мелкозернистая структура напыленного слоя титанового сорбента. Средний размер субзерен титана составляет 185 нм.

Подложка из монокристаллического молибдена вырезалась из слитка (монокристалла) с помощью электроэрозионного станка. При этом готовились образцы, поверхности которых имели три основные кристаллографические ориентации: $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Соответствие поверхностей образцов, вырезанных из слитка, основным кристаллографическим граням ОЦК решетки проверялось с помощью рентгенографического анализа. Далее проводилась подготовка поверхности подложки химическим и механическим способами, при этом отрабатывались их технологические режимы. После очистки и полировки поверхности молибденовой подложки на нее был напылен слой титана.

На рис. 2 показан поперечный срез образца мишени с напыленным слоем титана на поверхности подложки из монокристаллического молибдена. Видно, что приповерхностный слой подложки теряет свою «монокристалличность» в процессе выполнения указанных выше операций по подготовке поверхности. Следующая партия образцов изготавливалась аналогично предыдущей, но без использования операции полировки. На рис. 3 показан поперечный срез мишени, полученной без использования полировки поверхности подложки.

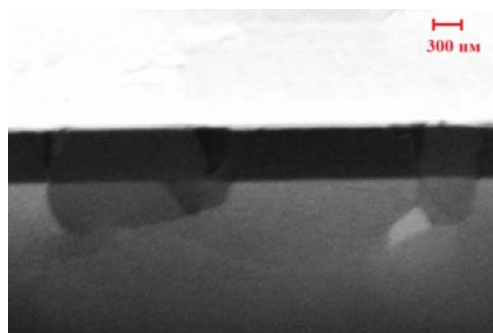


Рис. 2. Поперечное сечение образца с напыленным слоем титана на полированную поверхность монокристалла молибдена

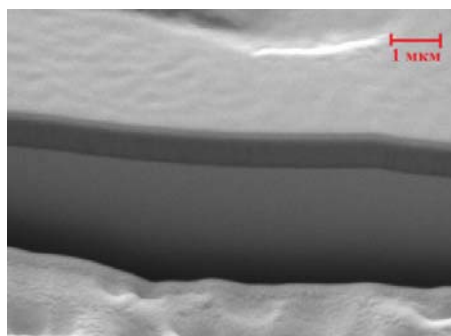
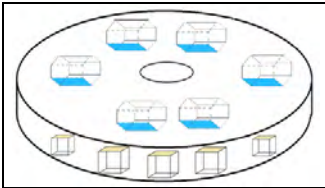
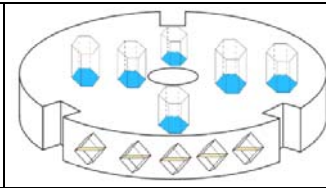
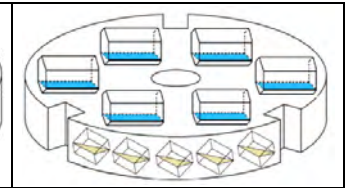


Рис. 3. Поперечное сечение образца с напыленным слоем титана на неполированную поверхность монокристалла молибдена

Как видно из рис. 3, на образце с молибденовой подложкой без механической полировки отсутствуют различные границы зерен подложки, а напыленный слой титана выглядит более однородным, и в нем также не выражены межзеренные границы. Отсутствие изменений в характере поверхности подложки, вызываемое дополнительной механической обработкой, не приводит к изменениям в слое титанового покрытия и не оказывает влияния на структуру поверхностного слоя. Размер структурных элементов рельефа достигает величины 7 мкм, что намного больше толщины напыляемого слоя, и, следовательно, на поверхности отсутствует выбранная кристаллографическая ориентация в титановом слое. Область перехода покрытия (от ненапыленного участка подложки к напыленному слою сорбента) очень слабо выражена по сравнению с тем, что наблюдалось для образцов с поликристаллической подложкой, для которых при переходе наблюдалась визуально различимая «ступенька».

С помощью процедуры съемки неполных прямых полюсных фигур (ППФ) монокристаллических молибденовых подложек до и после напыления были получены ориентационные соотношения сопрягаемых слоев. Результаты представлены в таблице.

Ориентационные соотношения «подложка-напыленный слой»

		
Mo Ti {100} {10-10}	Mo Ti {110} {0002}	Mo Ti {111} {11-20}

С целью дополнительного подтверждения «наследования» напыленным слоем сорбента структуры поверхности подложки проведено локальное послойное травление участка покрытия ионным пучком. На рис. 4 хорошо видна идентичность (преемственность) поверхностной и внутренней структур напыленного покрытия, полученных травлением с различной глубиной.

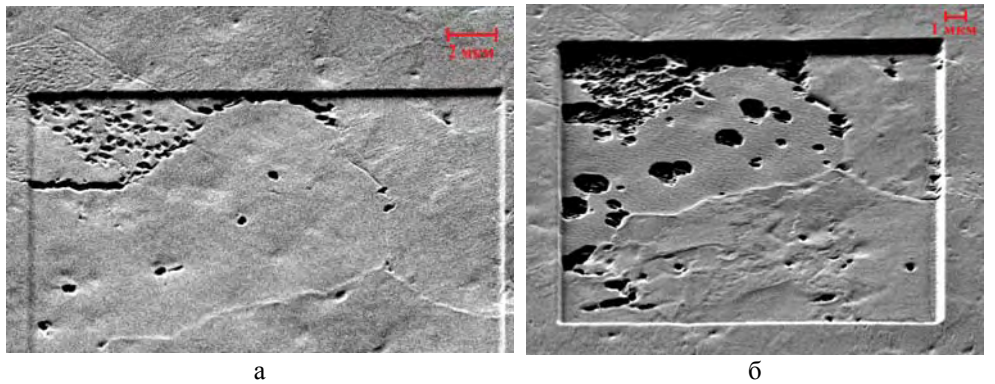


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения областей локального ионного травления образца: а – поверхностная структура пленки (неглубокое травление); б – внутренняя структура пленки и частичная структура подложки (глубокое травление)

Из анализа изображений на рис. 4 следует, что ионного травление соседних кристаллитов, различающейся друг от друга ориентацией, как в материале сорбента, так и в материале подложки, протекает по-разному при одинаковых режимах ионного пучка. В некоторых участках процесс травления достиг подложки и видны зерна молибдена, а в других участках поверхности травления еще присутствуют фрагменты слоя напыленного титана. Данный эффект может быть связан с различной скоростью травления и диспергирования вещества от воздействия сфокусированного ионного пучка по-разному ориентированных кристаллитов. Дальнейшее травление позволяет визуализи-

ровать поверхность подложки, что показано на рис. 4,б, которая идентична по структуре поверхности покрытия, которая, как было отмечено ранее (см. рис. 4,а), наследует ее рельеф.

В работе проведен эксперимент по качественной оценке различия скорости локального травления материала у вышеописанных образцов, различающихся по трем кристаллографическим ориентациям монокристаллической подложки. С целью подтверждения гипотезы о разной скорости травления и диспергирования вещества с поверхности для каждой из ориентаций использовались одинаковые условия травления, а наблюдения проводились при одинаковых установках электронного микроскопа. На рис. 5 представлены ЭМ изображения при разных углах наклона предметного столика с образцом, иллюстрирующие результаты эксперимента по ионному травлению по-разному ориентированных поверхностей монокристаллической подложки.

По представленным на рис. 5 ЭМ изображениям видно, что наблюдаются различные особенности рельефа травленных поверхностей. Причиной могут быть выходы дислокаций на поверхность, которые при травлении образуют своеобразные углубления (см. рис. 5,а,б). При этом характерных углублений больше всего в образце $\{100\}$ (см. рис. 5,б), в то время как в $\{111\}$ они практически отсутствуют. Различие в характере углублений на дне выемок образцов с ориентацией $\{110\}$ и $\{100\}$ может быть связано с геометрическим расположением дислокаций (параллельно или перпендикулярно поверхности).

Технологический процесс изготовления НТ включает в себя этап нагрева с откачкой с целью вакуумирования колбы. Условия этой операции, и прежде всего температура прогрева, при которой выполняется эта процедура, влияют на конечное значение остаточного давления (вакуума) внутри НТ [3]. Одной из важных характеристик мишени НТ является ее термическая стабильность. В данном случае под термической стабильностью следует понимать способность сорбента сохранять химический состав (стехиометрическое соотношение газ-металл/сплав) при изменении температуры.

В целях изучения влияния технологических режимов подготовки на качество мишеней проводилось сначала их насыщение, а затем нагрев в условиях, максимально приближенных к условиям операции вакуумирования с прогревом трубки, с целью оценить количество термодесорбирующегося в этой операции водорода. В результате данного исследования установлено, что образцы с монокристаллической подложкой имеют более высокую термическую стабильность. При прогреве с вакуумированием образцы с поликристаллической подложкой теряют до 30 % водорода, в то время как мишени на монокристаллической подложке сохраняют исходную стехиометрию.

Кроме того, в ходе работы установлено, что дополнительный отжиг подложки с напыленным слоем благоприятно влияет на термическую стабильность мишени. Вероятнее всего это связано с ростом кристаллитов материала сорбента. Уменьшение количества границ зерен титана замедляет диффузию по границам зерен и поверхностную диффузию, что в целом тормозит диффузионную составляющую скорости термодесорбции водорода из металла.

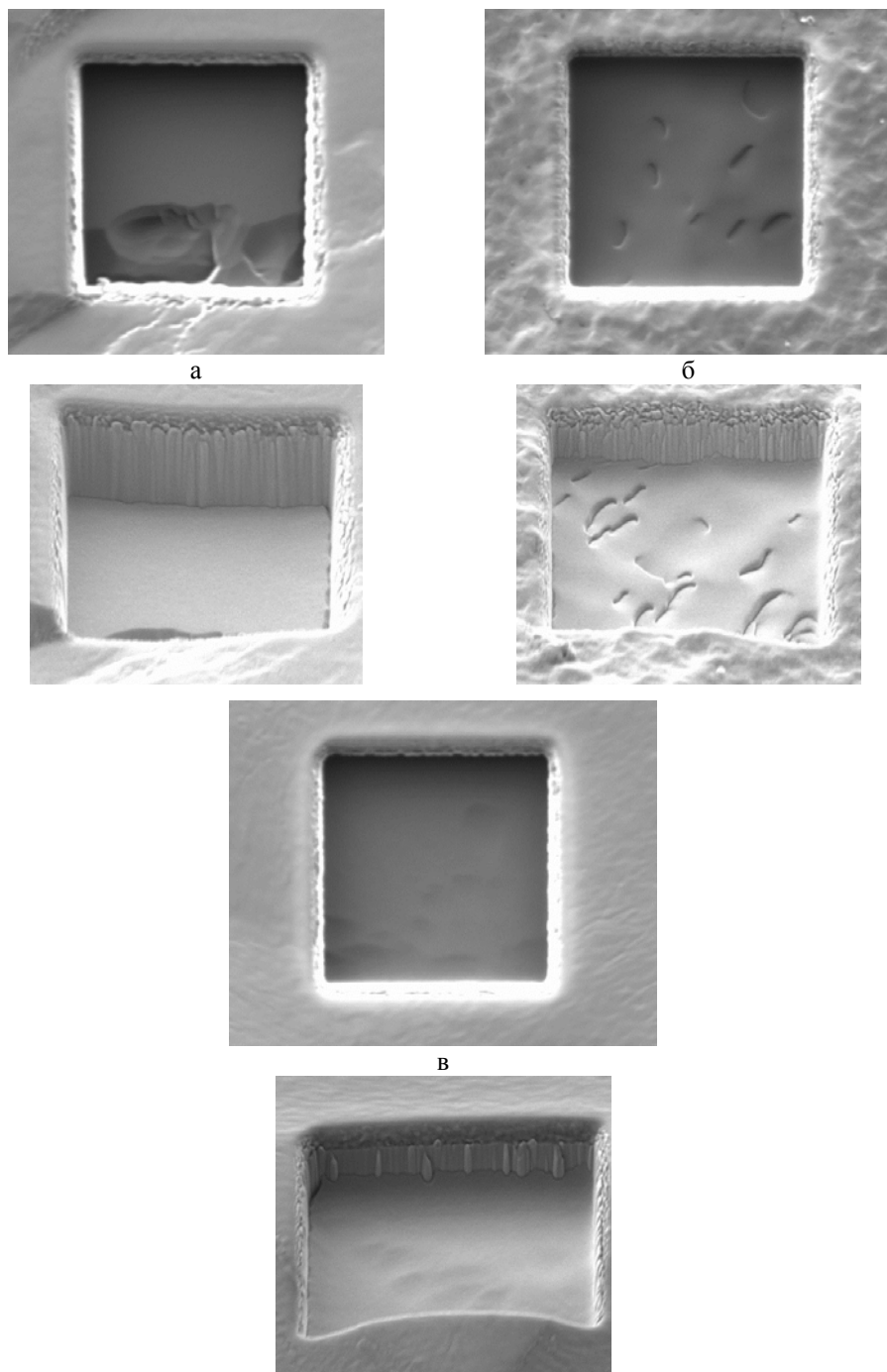


Рис. 5. ЭМ изображения, иллюстрирующие результаты эксперимента по ионному травлению по-разному ориентированных поверхностей монокристаллической подложки: а – $\{110\}$ $h = 3,650$ мкм; б – $\{100\}$ $h = 2,186$ мкм; в – $\{111\}$ $h = 2,047$ мкм, где h – глубина выемки в области травления. Вверху изображения получены без наклона образца, внизу – с наклоном предметного столика и образца в камере ЭМ

Дополнительная термическая вакуумная обработка позволяет также очистить поверхность мишеней от осажденных сорбированных газов, включая остаточный водород (третий). Особенность влияния дополнительного нагрева в вакууме заключается в снижении содержания изотопов водорода (дейтерия, трития) в поверхностных слоях сорбента мишени, и в снижении содержания поверхностных адсорбированных примесей, что в операции вакуумирования трубки при высокотемпературном нагреве и последующей герметизации НТ приводит к снижению остаточного газовыделения внутри колбы.

Выводы

В процессе выполнения работы установлено: механическая полировка подложки перед технологическим процессом напыления приводит к рекристаллизации приповерхностного слоя; дефекты подложки, а именно границы зерен, полностью наследуются напыленным слоем сорбента; кристаллографические ориентации при химическом травлении влияют на морфологию поверхности образца.

Получены ориентационные соотношения между сопрягаемыми слоями подложки и напыленного слоя. Предложена технология получения подложек из монокристаллического молибдена с различными значениями шероховатостей и ориентациями $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Кроме того, показано, что кристаллографические плоскости имеют разные коэффициенты диспергирования при ионном травлении вследствие различной плотности их упаковки и плоскость $\{100\}$ для данного технологического процесса является основной плоскостью выхода дислокаций.

Проведено исследование термической стабильности мишени на поли- и монокристаллических образцах подложек, в результате которого установлена более высокая термическая стабильность мишеней на подложках из монокристаллического молибдена.

Список литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. / Под общей ред. Б. А. Калина / 2-е изд. перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Т. 5. Материалы с заданными свойствами / М. И. Алымов, Г. Н. Елманов, Б. А. Калин, А. Н. Калашников, А. А. Полянский, А. В. Шульга. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 672 с.
2. Иванов. А., Смирнов. Б. Электронно – лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. 2012, № 6, с. 28–34.

3. Александрович Э.-Г. В., Соковишин В. А. Низковольтные нейтронные генераторы // ПТЭ. 1961, № 5, с. 7–25.

Technological features of creating new accelerator neutron tubes

A. S. Khapov, S. V. Chekanov, A. V. Voennov

All Russian Research Institute of Automatics named
after N. L. Dukhov
vniia4@vniia.ru

Raising demands for quality of neutron tubes (NT) requires constant search for technologies and new materials for their production, which should meet high requirements for physical, mechanical and chemical properties. The influence of nanostructured state of polycrystalline titanium film on its sorption properties has been assessed in this paper. Possibility of using new alloys as sorbent and substrates for NT targets has been analyzed.

УДК 535.375.56

Исследование перемешивания газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света

В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, А. И. Гуркин, В. В. Балуюв

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является перспективным и быстроразвивающимся методом определения состава различных газовых смесей. Неоспоримым преимуществом данного метода является возможность проведения анализа состава газа без отбора проб и в режиме реального времени. В РФЯЦ-ВНИИЭФ спектроскопия КРС используется, в том числе, для определения состава газовых смесей, содержащих изотопы водорода при высоких давлениях. В настоящей работе представлено описание оптических зондов, которые позволяют регистрировать спектры комбинационного рассеяния газов при высоких давлениях, а также представлены результаты исследования процесса перемешивания N_2 - D_2 газовой смеси в замкнутом объеме в режиме реального времени.

1. Введение

Для проведения анализа состава газовых смесей с помощью спектроскопии КРС, в общем случае, требуются: источник возбуждающего монохроматического излучения (лазер), анализатор рассеянного излучения (монохроматор-спектрограф) и оптическая ячейка, содержащая газовую смесь [1, 2].

В качестве оптических ячеек могут использоваться либо оптические кюветы, ввод и вывод излучения в которых происходит через прозрачные стекла [3, 4], либо оптические зонды, в которых оптическое излучение передается с помощью оптических волокон [5–7]. Преимуществом использования оптических зондов является компактность оптической ячейки, а также «гибкость» оптической системы (компоненты оптической системы могут быть разнесены друг от друга на десятки метров и находится в разных помещениях).

Ранее в РФЯЦ-ВНИИЭФ были разработаны оптические зонды для спектроскопических исследований газов при высоких давлениях (до 410 МПа) [8], рис. 1. Корпус оптического зонда представляет собой стандартный штуцер 1, применяемый для стыковки трубопроводов. Крепление штуцера осуществляется с помощью накидной гайки 2. В корпусе зонда выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна 3, внешний диаметр оптического волокна составляет 600 мкм, диаметр световодной части 400 мкм. С внешней стороны зонда волокна оканчиваются оптическими разъемами 4 для подключения к источнику излучения и анализатору. С другой стороны концы волокон соединены между собой по боковой поверхности с помощью пайки, а торцы заполированы.

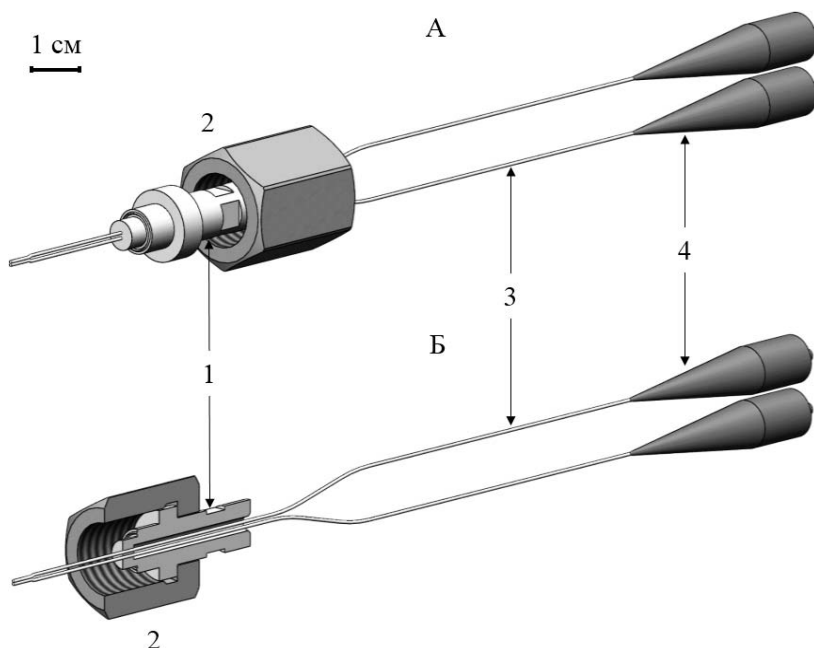


Рис. 1. Оптический зонд: общий вид в сборе (А), вид с разрезом корпуса (Б): 1 – корпус зонда, 2 – накидная гайка, 3 – оптическое волокно, 4 – оптический разъем

Зонд работает следующим образом. После монтажа оптического зонда концы волокон находятся в исследуемой газовой среде. Зонд с помощью разъемов 4 подключается к источнику излучения и анализатору. По одному из оптических волокон передается излучение, которое возбуждает молекулы газа, что приводит к переизлучению ими фотонов КРС. Излучение КРС собирается вторым оптическим волокном, которое подключено к анализатору. С помощью анализатора происходит регистрация спектра КРС и его дальнейшая обработка.

Преимуществом конструкции разработанного зонда является то, что длина выхода оптических волокон за пределы корпуса может быть произвольной. Таким образом, можно устанавливать глубину погружения волокон в га-

зовую емкость и, тем самым, определять конкретную точку пространства, в которой будет производиться определение содержания компонентов газовой смеси. Кроме того, для проведения исследований не требуется производить какую-либо доработку газовой емкости. Волокна могут быть заведены в емкость через подходящий к ней трубопровод (рис. 2).

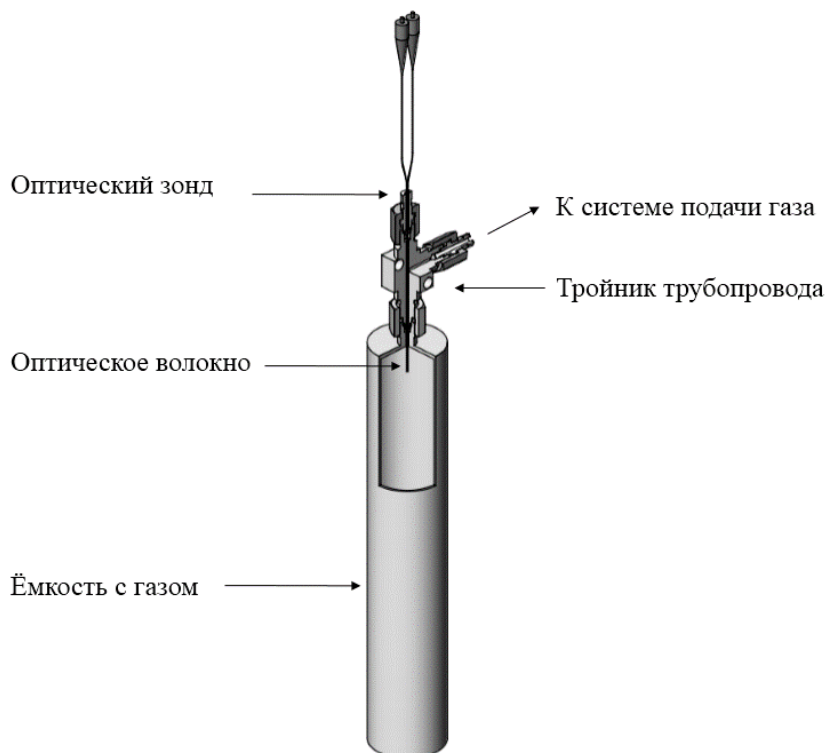


Рис. 2. Установка оптического зонда для газового анализа в цилиндрическую емкость

2. Экспериментальная часть

Разработанное оборудование было использовано в эксперименте по изучению процесса перемешивания двухкомпонентной газовой смеси N_2-D_2 . Для проведения исследования была выбрана газовая емкость цилиндрической формы. Длина емкости составляла 34 см, внешний диаметр 6 см. Внутренний объем емкости равнялся $\approx 693 \text{ см}^3$. Для проведения спектроскопического анализа газовой смеси в верхнюю часть емкости был вмонтирован оптический зонд, как показано на рис. 2. Оптические волокна зонда оканчивались на расстоянии $\approx 2 \text{ см}$ от верхней стенки емкости (точка окончания оптических волокон соответствует точке проведения газового анализа).

Перед заполнением емкости проводилась ее предварительная откачка до давления $\approx 10^{-1}$ Па (10^{-3} мбар). После откачки емкость заполнялась азотом до давления 2 МПа и регистрировался спектр КРС чистого азота (рис. 3). Приготовление газовой смеси осуществлялось путем дозаполнения емкости дейтерием до давления 4 МПа. Дейтерий подавался в емкость путем медленного перепуска газа из баллона (в течение ≈ 5 мин), для достижения конечного давления понадобилось 5 перепусков. В результате заполнения в емкости образовалась газовая смесь N_2-D_2 при давлении 4 МПа с соотношением концентраций компонентов 1:1. После приготовления газовой смеси проводился мониторинг соотношения компонентов с помощью спектроскопии КРС.

3. Результаты

На первоначальном этапе заполнения был зарегистрирован спектр КРС газообразного азота при давлении 2 МПа (рис. 3).

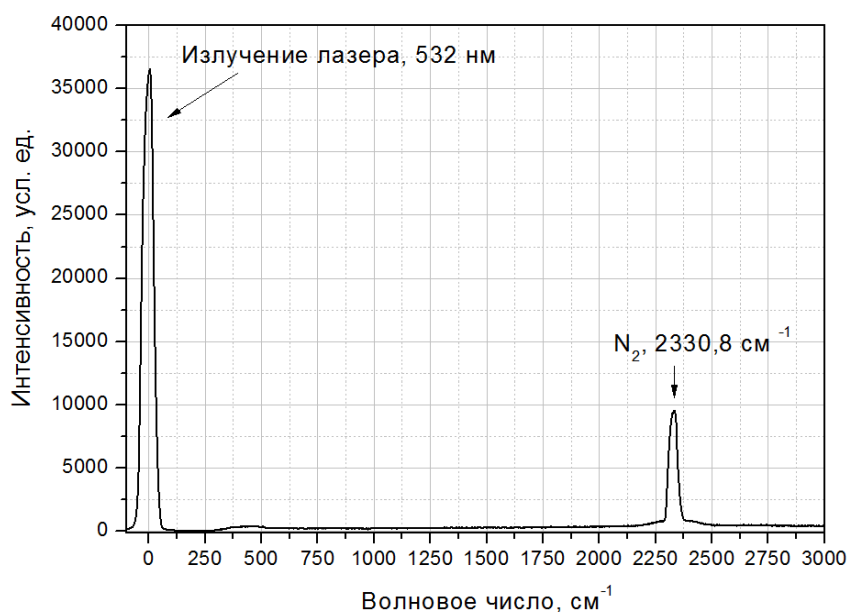


Рис. 3. Спектр КРС N_2 при давлении 2 МПа (мощность излучения лазера 1 Вт, время экспозиции 30 с)

Положение пика азота в зарегистрированном спектре хорошо совпало с опубликованными данными. В работе [7] положение пика КРС газообразного азота характеризуется волновым числом $2330,7 \text{ см}^{-1}$.

Регистрация спектра КРС газовой смеси, находящейся в емкости, проводилась с различной периодичностью в течение 381 часа (≈ 16 суток), рис. 4.

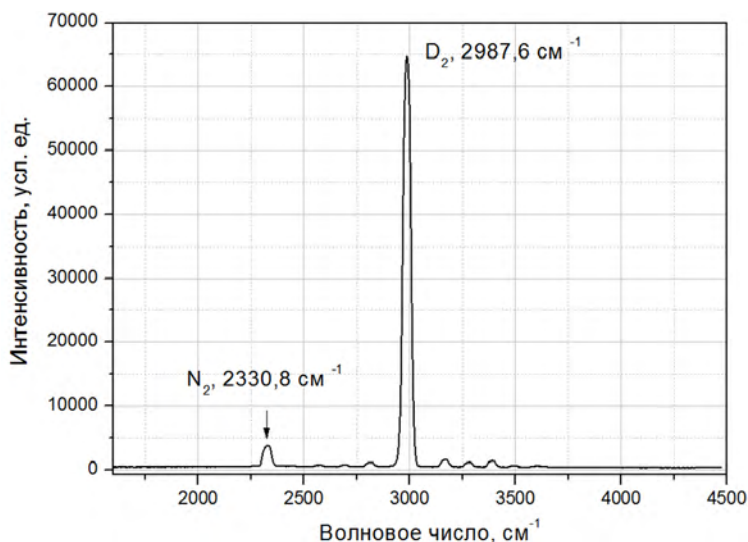


Рис. 4. Спектр КРС газовой смеси при давлении 4 МПа, зарегистрированный сразу после заполнения емкости

В результате исследования было выявлено, что процесс заполнения емкости дейтерием, путем медленных перепусков, не привел к полному перемешиванию газовой смеси. Через 1,5 часа после заполнения, концентрация молекул азота в точке анализа увеличилась примерно в 5 раз (таблица). Это говорит о том, что сразу после заполнения дейтерий сконцентрировалась в верхней части емкости. В течение некоторого времени после заполнения происходило усреднение концентраций компонентов газовой смеси по всему объему емкости в результате взаимной диффузии газов. Для проверки гипотезы о возможном «расслоении» газовой смеси под действием силы тяжести, спустя 307 часов после заполнения емкость была перевернута вверх дном, однако это не привело к заметному изменению соотношения компонентов газовой смеси в точке анализа, что и следовало ожидать.

Результаты измерения соотношения концентраций азота и дейтерия в газовой смеси с течением времени

Измерение	Время, ч	D ₂ /N ₂	Δ
1	0	9,79	± 0,29
2	1,5	2,41	± 0,07
3	17,8	1,04	± 0,03
4	21,3	1,02	± 0,03
5	41,1	1,04	± 0,03
6	65,9	1,00	± 0,03
7	186,4	1,00	± 0,03
8*	307	0,99	± 0,03
9	307,5	1,00	± 0,03
10	309	1,00	± 0,03
11	311,5	1,00	± 0,03
12	381	1,00	± 0,03

* – после данного измерения емкость была перевернута вверх дном.

Данные таблицы представлены в графическом виде на рис. 5.

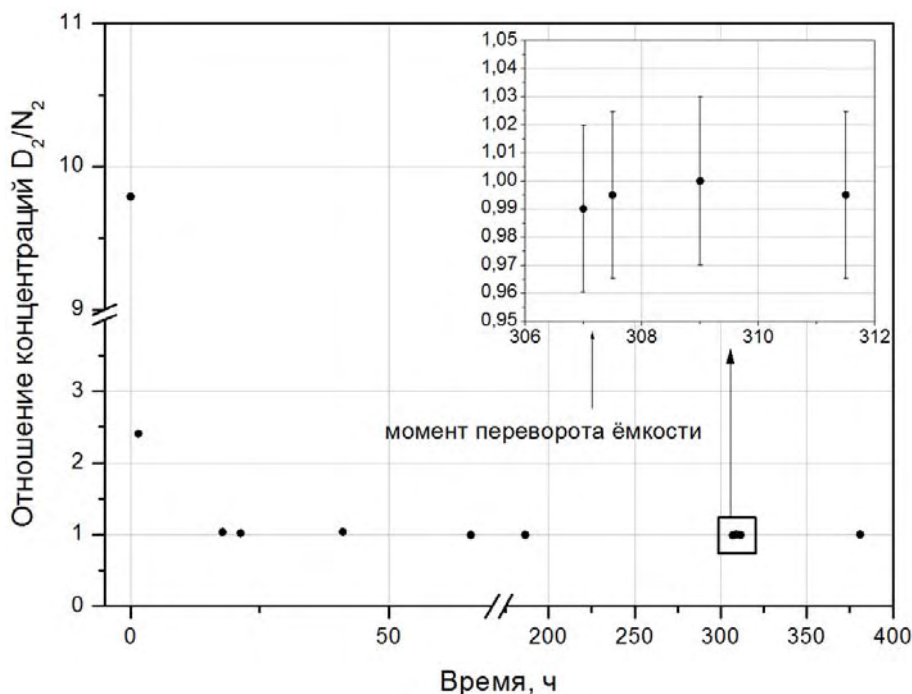


Рис. 5. Изменение соотношения концентраций компонентов газовой смеси

4. Заключение

Разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ оптические зонды позволяют проводить спектроскопический анализ газовых смесей без отбора проб в газовых емкостях различной формы и объема. При проведении анализа не требуется дополнительная доработка конструкции емкости, поскольку конструкция оптических зондов позволяет завести оптические волокна в емкость через подходящий к ней трубопровод.

Проведенные исследования процесса перемешивания компонентов N_2 – D_2 газовой смеси показали, что приготовление смеси путем медленного дозополнения емкости, содержащей один из газов, другим газом, не приводит к равномерному перемешиванию газовой смеси. В условиях проведения эксперимента изменение состава газовой смеси в верхней части емкости наблюдалось в течение 1,5 часов. Исходя из полученных данных, время установления равновесной концентрации компонентов газовой смеси по всему объему может составлять до ≈ 10 часов. Данные результаты необходимо учитывать при проведении работ, где необходимо приготовление газовых смесей различного состава.

Список литературы

1. Weber A. et al. High-resolution Raman spectroscopy of gases with cw-laser excitation* // JOSA. 1967, vol. 57, N 1, p. 19–28.
2. Hendra P. J., Stratton P. M. Laser-Raman spectroscopy // Chemical Reviews. 1969, vol. 69, N 3, p. 325–344.
3. Sherman R. H. et al. Radiochemical reaction studies of tritium mixed gases by laser Raman spectroscopy at TSTA // Fusion Science and Technology. 1992, vol. 21, N 2, p. 2. – p. 457–461.
4. Sturm M. et al. Monitoring of all hydrogen isotopologues at Tritium Laboratory Karlsruhe using Raman spectroscopy // Laser Physics. 2010, vol. 20, N 2, p. 493–507.
5. Berg J. M. et al. Performance of fiber-optic Raman probes for analysis of gas mixtures in enclosures // Applied spectroscopy. 2002, vol. 56, N 1, p. 83–90.
6. Godot A., Coindet G., Hubinois J. C. Analysis of gases by Raman spectroscopy: determination of isotopic composition of hydrogen mixtures (H_2 , D_2 and T_2) // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 3, p. 998–1001.
7. Rugged fiber optic probe and sampling systems for remote chemical analysis via the Raman technique: report / Westinghouse Savannah River Company; Nave S. E. – Aiken, 1996. 19 p. № WSRC-MS-96-0295.
8. Патент на ПМ № 140222. Российская Федерация, МПК G 01 N 6/46. Оптический зонд / Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Балуев В. В.; заявитель и патентообладатель Гос. корпорация по атомной энергии «Росатом» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – опубли. 10.05.14, Бюл. № 13.

Investigation of gas mixing by raman spectroscopy

V. V. Tikhonov, A. A. Yukhimchuk, A. I. Gurkin, V. V. Baluev

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

Raman spectroscopy is the most effective means for analyzing, monitoring and controlling different gas mixtures.

The technique has a range of advantages: the ability of operation in real-time, registration of all hydrogen isotopic molecules, and analysis without sampling.

Using the developed in RFNC-VNIIEF optical probes it is possible to record the Raman spectra of gases at the pressures of up to 410 MPa.

In this work we described the special optical probe which allows registration of Raman spectra for gases under high pressure. Also we represented the results of experiments about investigation of mixing N_2 and D_2 gases in enclosures.

УДК 535.375.56

Разработка компримирующей оптической ячейки для спектроскопических исследований газовых смесей изотопов водорода при низких концентрациях

**А. В. Рыжухина, Е. В. Буряк, В. В. Тихонов,
О. А. Тивикова, А. И. Гуркин**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

Одним из наиболее перспективных методов газового анализа смесей изотопов водорода является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Основными преимуществами данного метода являются возможность проведения анализа в режиме реального времени и отсутствие необходимости отбора пробы газа для анализа. Недостатком метода является низкая интенсивность излучения комбинационного рассеяния света, что делает затруднительным обнаружение компонентов газовой смеси с малой концентрацией. Увеличения интенсивности регистрируемого сигнала можно добиться путем искусственного увеличения концентрации молекул компонентов газовой смеси.

Целью данной работы являлась разработка компримирующей оптической ячейки, которая предназначена для увеличения концентрации молекул в объеме с анализируемой газовой смесью. В рамках данной работы был изготовлен опытный образец устройства, проведена его экспериментальная отработка. С помощью компримирующего устройства удалось увеличить давление газа контролируемой пробы в 40 раз, что позволило значительно повысить интенсивность излучения комбинационного рассеяния света и чувствительность метода.

Введение

Основными преимуществами спектроскопии комбинационного рассеяния света перед такими методами, как хроматография, ИК-спектрометрия

и масс-спектрометрия являются [1]: безотборность, работа в режиме реального времени, возможность регистрации всех молекулярных форм водорода, а также примесных газов (CO , O_2 и т. д.).

К недостаткам спектроскопии комбинационного рассеяния света можно отнести низкую интенсивность излучения комбинационного рассеяния света [2]. Увеличения интенсивности излучения комбинационного рассеяния света при анализе состава газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света можно добиться двумя способами.

Первый способ – увеличение длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе. Увеличение длины пути достигается за счет применения специальных оптических ячеек, в конструкции которых применяются зеркальные элементы, обеспечивающие многократное переотражение возбуждающего излучения в объеме, содержащем исследуемую газовую смесь.

Второй способ – искусственное увеличение концентрации молекул D в объеме с анализируемой газовой смесью. Увеличение концентрации достигается путем использования специальных компримирующих устройств, которые монтируются в газовые коммуникации установок при проведении исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В данном докладе приведены результаты разработки компактного компримирующего устройства с целью реализации второго направления, описанного выше.

Создание компримирующей оптической ячейки

Целью работы являлась разработка компримирующей оптической ячейки, которая предназначена для увеличения концентрации молекул в объеме с анализируемой газовой смесью.

При разработке устройства решались следующие технические задачи:

- 1) отсутствие лишних объемов в местах оптических вводов;
- 2) условие самоторможения привода;
- 3) мобильность устройства.

Общий вид компримирующего устройства [3] приведен на рис. 1.

На входе газа в корпус 1 с отверстием 2 для подачи газа установлен запорный элемент 3. Внутри корпуса 1 установлен поршень 4 с эластичным уплотнением 5, соединенный с гайкой 6. Вращение гайки 6 блокируется штифтами 7, перемещающимися в продольных прорезях 8. Резьба гайки 6 находится в зацеплении с резьбой винта 9. Гайка 6 и винт 9 образуют винтовой механизм с параметрами резьбы, обеспечивающими самоторможение. Таким образом, винт 9 установлен в корпусе с возможностью вращения без поступательного перемещения.

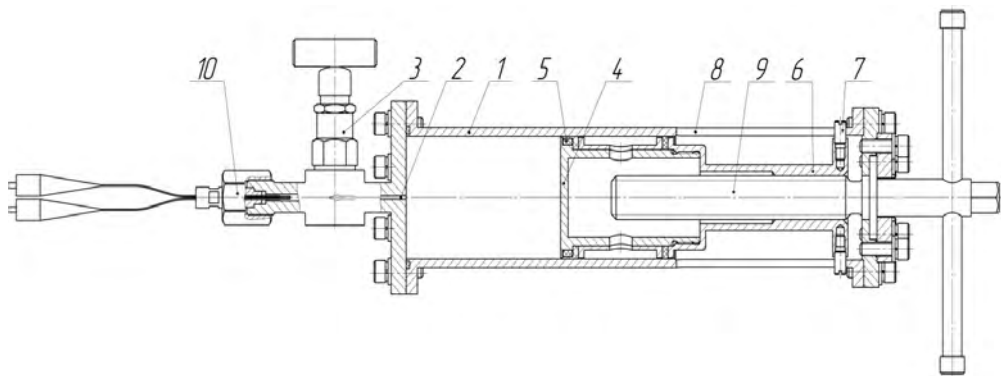


Рис. 1. Общий вид разработанного компримирующего устройства: 1 – корпус с отверстием 2 для подачи газа; 3 – запорный элемент; 4 – поршень; 5 – эластичное уплотнение; 6 – гайка; 7 – штифт; 8 – продольные прорези; 9 – винт; 10 – оптический зонд

Устройство работает следующим образом. Вращением винта 9 поршень 4 устанавливается в крайнее правое (как представлено на рисунке) положение, увеличивая объем внутренней полости до максимального. В полость корпуса 1 через запорный элемент 3 и отверстие 2 для подачи газа напускается проба анализируемого газа, запорный элемент 3 закрывается. Для выполнения экспресс-анализа пробы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света на запорный элемент 3 устанавливается оптический зонд 10, запорный элемент 3 открывается. Вращением винта 9 поршень 4 перемещается в крайнее левое положение, уменьшая внутренний объем пробоотборника до минимального (фактически до объемов, существующих в запорном элементе) и увеличивая давление анализируемой пробы.

Был изготовлен опытный образец устройства. Корпус и поршень изготовлены из нержавеющей стали. Внутренний диаметр корпуса равен 56 мм и его внутренняя поверхность отполирована, что обеспечивает плавный ход поршня с уплотнительными кольцами. Эластичное уплотнение – комбинированное из резины и фторопласта. Максимальный ход поршня внутри корпуса составляет 82 мм, таким образом максимальный внутренний объем компримирующего устройства равен $\approx 202 \text{ см}^3$. Винтовой механизм образован парой трения бронза-сталь, резьба однозаходная трапецеидальная диаметром 20 мм и шагом 4 мм. В ходе испытания в пробоотборник подавался водород при давлении 0,1 МПа. В опытном образце удалось увеличить давление газа контролируемой пробы в 40 раз, что позволило значительно повысить точность анализа спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Оптический зонд, предназначенный для анализа состава газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, представляет собой корпус на основе стандартного штуцера $\text{Ø}6 \times 9$, выполненного из стали 12Х18Н10Т, ввод и вывод излучения осуществляются путем вклеенного в тело

штуцера набора оптических волокон. В штуцер с просверленными отверстиями клеивалось оптическое волокно. После этого свободные концы волокна оконцовывались в оптические разъемы FC. На конечном этапе производилась полировка поверхности штуцера и поверхности каждого из оптических разъемов. Для компоновки оптических волокон в оптический зонд использовалась схема 1×1 , одно из волокон предназначается для подачи излучения лазера, другое для сбора спектра комбинационного рассеяния света. Внешний вид представлен на рис. 2, 3.

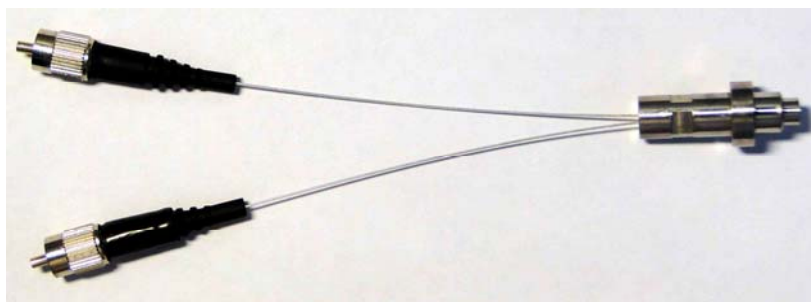


Рис. 2. Общий вид оптического зонда, схема 1×1



Рис. 3. Зонд 1×1 , вид спереди

Испытания компримирующего устройства

Для определения степени сжатия газа с помощью компримирующего устройства была собрана принципиальная схема, изображенная на рис. 4.

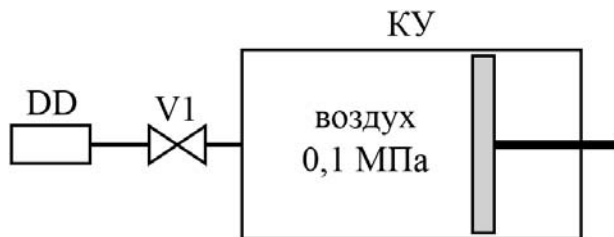


Рис. 4. Принципиальная схема для определения степени сжатия газа с помощью компримирующего устройства: КУ – компримирующее устройство; V1 – собственный вентиль КУ; DD – датчик давления Wika (4 МПа)

К компримирующему устройству, заполненному воздухом при давлении 0,1 МПа (1 атм), подсоединялся датчик давления DD. Объем газовых коммуникаций и внутренний объем датчика составляли $\approx 5 \text{ см}^3$. После перемещения поршня в крайнее левое положение и полного сжатия газа, давление в коммуникациях составило 4 МПа.

Для реализации спектроскопического анализа с использованием компримирующего устройства была собрана принципиальная схема, изображенная на рис. 5.

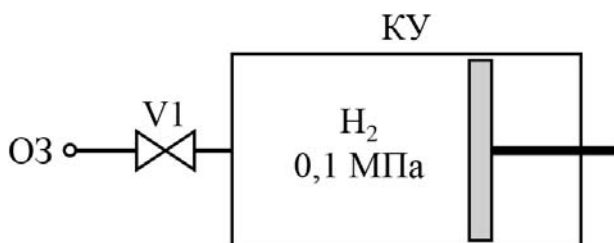


Рис. 5. Принципиальная схема для реализации метода спектроскопии комбинационного рассеяния света с помощью компримирующего устройства: КУ – компримирующее устройство; V1 – собственный вентиль КУ; ОЗ – оптический зонд

К компримирующему устройству, заполненному водородом, подстыковывался оптический зонд. После этого производилось открытие вентиль V1. Следует отметить, что свободный объем до вентиль V1 со стороны оптического зонда не вакуумировался, поэтому можно говорить о наличии примеси воздуха в исследуемом газе (водороде) при проведении спектроскопического анализа. В ходе испытания водород, находящийся в объеме компримирующего устройства при давлении 0,1 МПа, сжимался до величины давления 4 МПа, при этом производилась регистрация спектра комбинационного рассеяния света. Зарегистрированный спектр комбинационного рассеяния света (пик $Q_1(1)$ против) приведен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что в процессе компримирования газовой пробы, находящейся в КУ, происходит значительный рост интенсивности пика $Q_1(1)$ против [4, 5].

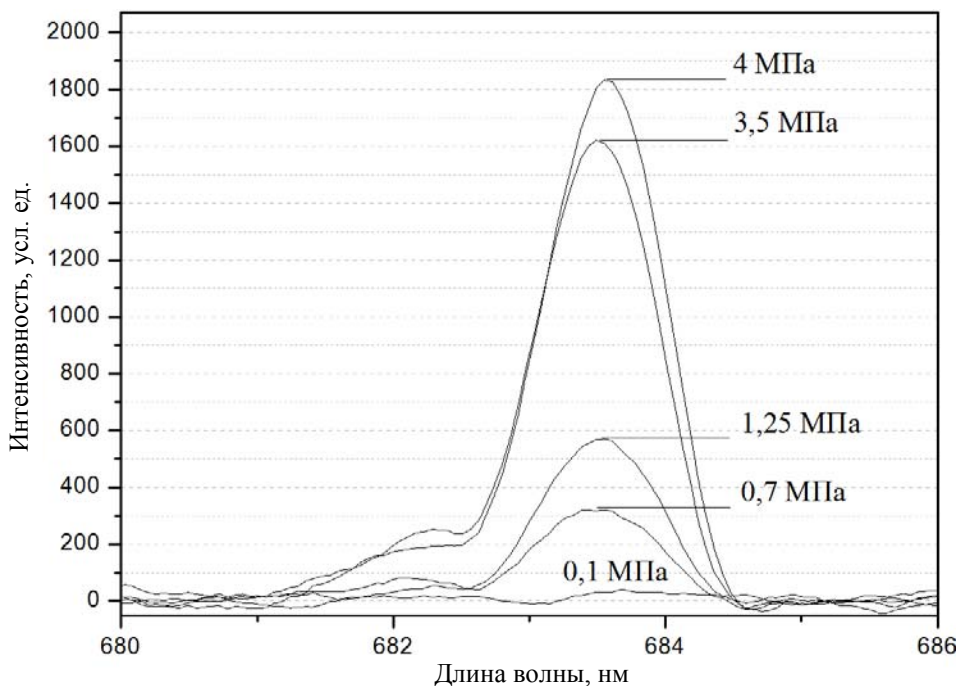


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния света (пик $Q_1(1)$) против, зарегистрированный в ходе сжатия газовой пробы с помощью компримирующего устройства

Заключение

В результате выполнения данной работы была разработана и изготовлена компримирующая оптическая ячейка низкого давления. С помощью данной кюветы удалось увеличить давление газа контролируемой пробы в 40 раз, что позволило значительно повысить интенсивность излучения комбинационного рассеяния света и чувствительность метода.

При использовании компримирующего устройства достигнут следующий технический результат:

- отсутствие лишних объемов в местах оптических вводов, что делает ее применимой для анализа состава газа в потоке;
- возможность удерживания газообразной пробы при требуемом давлении без применения дополнительных удерживающих устройств;
- мобильность устройства.

Следует отметить, что увеличение интенсивности излучения комбинационного рассеяния света путем искусственного повышения концентрации молекул в исследуемой газовой смеси не применимо к газовой смеси изотопов водорода содержащим тритий, так как при работе с ним давление не должно превышать 1 атм. Для анализа состава газовой смеси, содержащих все изото-

пы водорода, необходимо использовать спектроскопические ячейки специальной конструкции, в состав которых входят переотражающие зеркальные элементы.

Созданное компримирующее устройство показало свою работоспособность и в дальнейшем может применяться для проведения спектроскопического анализа состава газовой смеси при низких давлениях с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света.

На разработанное компримирующее устройство получен патент.

Список литературы

1. Okuno K. et al. Development of in-situ gas analyzer for hydrogen isotopes in fusion fuel gas processing // Journal of Nuclear Science and Technology, 1991, vol. 28, N 6, 509–516.
2. McCreery R. L. Raman spectroscopy for chemical analysis: Chemical analysis: vol. 157 / J. D. Winefordner (ed.). – New York: John Wiley & Sons Inc, 2000. – 437 p. – ISBN 0-471-25287-5.
3. Патент на ПМ № 177697. Устройство для отбора пробы газа / В. В. Тихонов, Е. В. Буряк, А. И. Гуркин, А. В. Ермохина; заявитель и патентообладатель Гос. корпорация по атомной энергии «Росатом» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – опубл. 06.03.2018.
4. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980, 136 с.
5. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001, 896 с.

Development of compressing optical cell for spectroscopic research of hydrogen isotope gas mixture at low concentrations

A. V. Ryzhukhina, E. V. Buryak, V. V. Tikhonov, O. A. Tivikova,
A. I. Gurkin

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

Technique based on Raman scattering spectroscopy is one of the promising tools of gas analysis nowadays. This technique is characterized by low intensity of Raman light scattering radiation. Artificial increase in molecular concentration of gas mixture can give rise to the intensity.

Purpose of the work is to develop a compressing optical cell which is designed to increase the concentration of molecules in volume with gas mixture under analysis. As part of the work, an experimental prototype of the device has been manufactured and the experimental adjustment has been carried out. The compressing device has helped to increase the gas pressure in a control sample by 40 times enabling a significantly increase in the radiation intensity of Raman light scattering and sensitivity of the technique.

УДК 535.375.56

Оптическая ячейка для газового анализа изотопов водорода с помощью комбинационного рассеяния света

**О. А. Тивикова, Е. В. Буряк, В. В. Тихонов,
А. В. Рыжухина, А. И. Гуркин**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время большую актуальность приобретают исследовательские работы, связанные с изотопами водорода. Важнейшей составляющей таких работ является контроль изотопно-молекулярного состава смесей. Одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния. Данный метод характеризуется низкой интенсивностью излучения комбинационного рассеяния света. Увеличение интенсивности излучения комбинационного рассеяния света можно добиться увеличением длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе.

Целью данной работы являлась разработка оптической ячейки, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигалось за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции. В настоящей работе приводится описание образца оптической ячейки.

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является перспективным методом анализа состава газовых смесей изотопов водорода [1]. Преимуществами спектроскопии комбинационного рассеяния света перед такими методами, как хроматография, ИК-спектрометрия и масс-спектрометрия являются:

1. Работа в режиме реального времени (возможность определения состава газовой смеси в замкнутом объеме в текущий момент времени).

2. Возможность регистрации всех молекул водорода (H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT).
3. Возможность регистрации примесных газов (CO , O_2 и т. д.).
4. Возможность проведения контроля состава газа без отбора проб.
5. Проведение анализа состава газовой смеси при высоких давлениях.
6. Определение состава газовой смеси в динамическом режиме.

К недостаткам спектроскопии комбинационного рассеяния света можно отнести низкую интенсивность излучения комбинационного рассеяния света. Это затрудняет применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа состава газовой смеси с низкими концентрациями компонентов, а также для регистрации быстропотекающих процессов, где необходимы малые времена экспозиции.

Увеличение интенсивности излучения комбинационного рассеяния света при анализе состава газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света можно добиться двумя способами.

Первый способ – увеличение длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе. Увеличение длины пути достигается за счет применения специальных оптических ячеек, в конструкции которых применяются зеркальные элементы, обеспечивающие многократное переотражение возбуждающего излучения в объеме, содержащем исследуемую газовую смесь. Как известно [2], выражение для интенсивности (мощности) излучения комбинационного рассеяния света можно записать в следующем виде:

$$I_R = I_0 \sigma_j D dz,$$

где I_0 – мощность возбуждающего излучения [Вт]; σ_j – сечение рассеяния

$$\left[\frac{\text{см}^2}{10^3 N_A} \right], \quad N_A \text{ – число Авогадро; } D \text{ – концентрация вещества} \\ \left[\frac{\text{число молекул}}{\text{см}^3} \right]; dz \text{ – длина пути возбуждающего излучения в веществе [см].}$$

Таким образом, увеличивая длину пути dz за счет переотражения, можно добиться кратного увеличения интенсивности I_R .

Второй способ – искусственное увеличение концентрации молекул D в объеме с анализируемой газовой смесью. Увеличение концентрации достигается путем использования специальных компримирующих устройств, которые монтируются в газовые коммуникации установок при проведении исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В данном докладе приведены результаты разработки оптической ячейки с целью реализации первого направления, описанного выше.

Опыт внедрения и использования спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода

При анализе состава газовых смесей всех изотопов водорода применение спектроскопии комбинационного рассеяния света осложняется тем, что давление газа в технологических линиях не превышает атмосферное давление. Низкая концентрация молекул исследуемой газовой смеси сказывается на интенсивности излучения комбинационного рассеяния света. Однако, в мировой практике существуют примеры успешного внедрения и использования спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода.

Одним из успешных примеров использования спектроскопии комбинационного рассеяния света можно назвать ее внедрение для безотборного анализа состава смеси в криогенной системе разделения изотопов водорода (Isotope Separation System, ISS) на комплексе испытаний тритиевых смесей (Tritium Systems Test Assembly, TSTA) в Национальной Лаборатории Лос-Аламоса (Los Alamos National Laboratory, LANL) США [4]. Рабочее давление газовой смеси в данной системе составляло 106,7 КПа (800 торр). Высокая чувствительность применяемого метода достигалась за счет использования линзовой оптики с точной юстировкой и фокусировкой оптических компонентов, а также за счет реализации многопроходной схемы, в которой лазерный луч, отражаясь от зеркал, многократно пересекал объем оптической ячейки, тем самым повышая интенсивность излучения комбинационного рассеяния света от молекул исследуемой смеси. Рабочая мощность лазера составляла 3 Вт на длине волны 488 нм. Схема системы газового анализа представлена на рис. 1. В данной конфигурации предел обнаружения концентрации изотопов водорода в смеси составил 0,02 % (соответствует парциальному давлению ~21 Па или ~0,21 мбар) при времени проведения анализа (времени экспозиции) 100 с. Однако получаемые данные имели усредненный характер, поскольку время полного обновления газовой смеси в измерительной ячейке составляло 60 с.

В описываемой системе были проведены динамические измерения, которые показали применимость системы для определения изменения состава смеси в режиме реального времени. На рис. 2 представлена временная развертка спектра комбинационного рассеяния света смеси изотопов водорода. По рисунку отчетливо определяется появление пиков, соответствующих различным компонентам газовой смеси.

Описанная выше система имеет высокую чувствительность за счет применения линзовой оптики, зеркал и точной фокусировки.

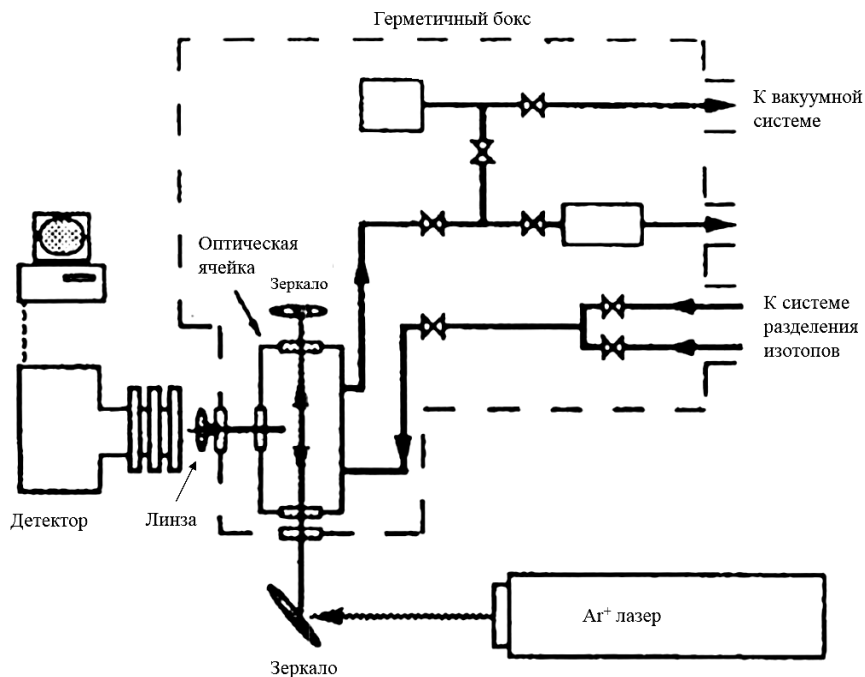


Рис. 1. Схема системы анализа состава газовой смеси на основе спектроскопии комбинационного рассеяния света

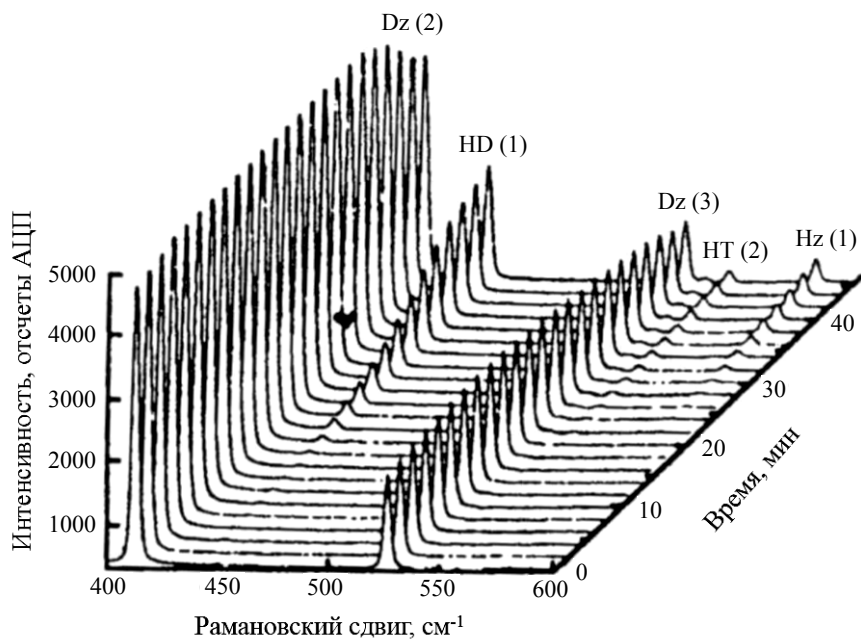


Рис. 2. Временная развертка спектра комбинационного рассеяния света, полученная с помощью спектроскопической системы анализа состава газовой смеси (TSTA, LANL)

Разработка оптической ячейки

Целью работы являлась разработка оптической ячейки, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигалось за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции. Оптическая ячейка была разработана на основе конструкции описанной в работе [3].

При разработке устройства решались следующие технические задачи:

- 1) обеспечение многократного отражения излучения от поверхности зеркал;
 - 2) организация ввода излучения в корпус оптической кюветы;
 - 3) организация ввода и вывода анализируемой газовой смеси в полость оптической кюветы;
 - 4) выполнение условия точного попадания светового луча на торец оптического волокна;
 - 5) обеспечение герметичности корпуса оптической кюветы.
- Конструкция оптической ячейки приведена на рис. 3.

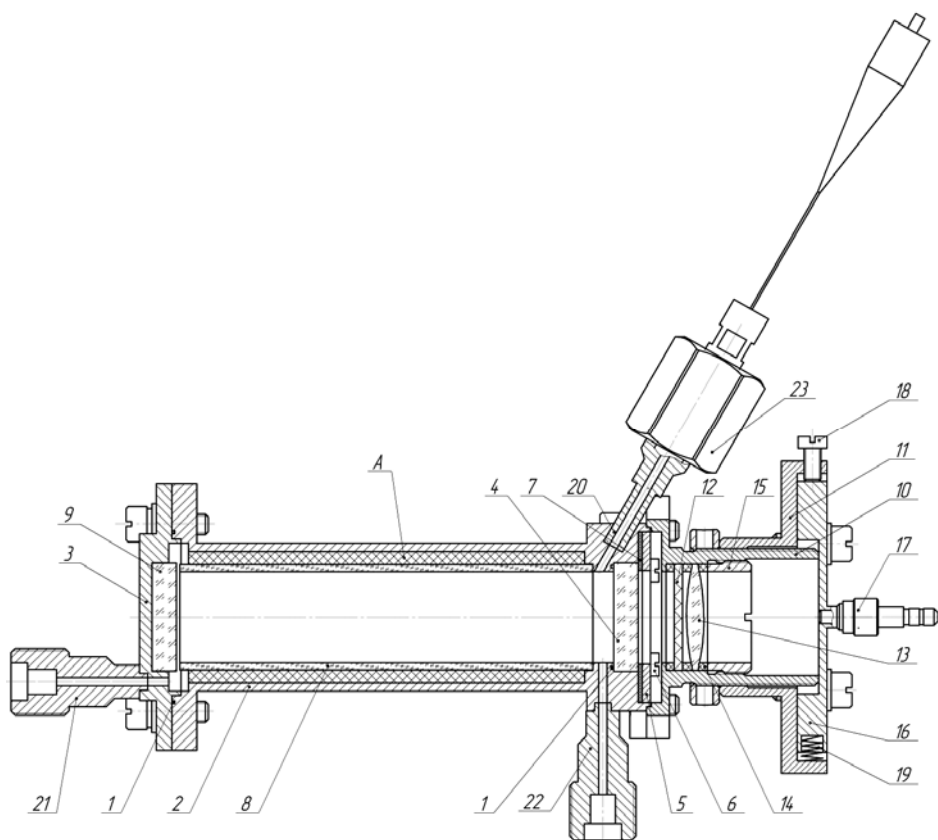


Рис. 3. Общий вид разработанной оптической кюветы: 1 – индиевая прокладка, 2 – корпус, 3 – крышка, 4 – стекло, 5 – кольцо, 6 – винт, 7 – прокладка, 8 – стеклянная трубка, 9 – зеркало, 10 – корпус, 11 – гайка, 12 – фильтр, 13 – линза, 14 – прокладка, 15 – гайка прижимная, 16 – фланец, 17 – оптический световод, 18 – винт, 19 – пружина, 20 – штуцер, 21 – штуцер, 22 – штуцер, 23 – оптический зонд

Кювета оптическая состоит из двух основных частей: герметичного объема для напуска анализируемой газовой смеси и оптической системы для фокусировки излучения КРС.

Герметичный объем образован корпусом поз. 2, кварцевым стеклом поз. 4 и крышкой поз. 3. Корпус и крышка выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Уплотнение крышки поз. 3 и кварцевого стекла поз. 4 выполнено с помощью индиевой прокладки поз. 1. Кварцевое стекло зафиксировано прижимным кольцом поз. 5 и винтами поз. 6 через фторопластовую прокладку поз. 7. В конструкции герметичного объема для увеличения длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе, соосно корпусу поз. 2, установлена цилиндрическая стеклянная трубка поз. 8 с зеркальным покрытием и отражающее плоское зеркало поз. 9. При заполнении полости *A* герметиком, для обеспечения соосности стеклянной трубки поз. 8 применяется технологическая фторопластовая вставка, которая после высыхания герметика извлекается (на рисунке не указана).

Оптическая система выполнена из корпуса поз. 10 и гайки поз. 11. Для фокусировки излучения КРС в корпусе поз. 10 предусмотрены посадочные места под световой фильтр поз. 12 и собирающую линзу поз. 13. Крепление фильтра и линзы в корпусе поз. 10 выполнено фторопластовыми прокладками поз. 14 и прижимной гайкой поз. 15. На гайке поз. 11 закреплен фланец поз. 16 с установленным на него оптическим световодом поз. 17. В разработанной конструкции оптической кюветы предусмотрена регулировка оптического световода:

а) вдоль оптической оси при помощи резьбового соединения гайки поз. 11 и корпуса поз. 10;

б) в плоскости перпендикулярной оптической оси при помощи регулировочных винтов поз. 18 и пружины поз. 19.

Устройство работает следующим образом. При прохождении газовой смеси через оптическую кювету, в герметичный объем через оптический зонд поз. 23 подается лазерное излучение. Оптический зонд представляет собой корпус на основе стандартного штуцера $\varnothing 6 \times 9$, выполненного из стали 12Х18Н10Т, в корпусе которого герметично установлено оптическое волокно, предназначенное для передачи оптического излучения в герметичный объем оптической кюветы. Лазерное излучение в результате многократного переотражения возбуждает в молекулах газа излучение комбинационного рассеяния света высокой интенсивности. Излучение комбинационного рассеяния света фокусируется собирающей линзой поз. 13 и передается по оптическому волокну на анализатор. Фильтр поз. 12 обеспечивает очистку излучения комбинационного рассеяния света от переотраженного лазерного излучения и излучения релеевского рассеяния.

Были проведены испытания разработанной кюветы. Первая серия испытаний была проведена с кюветой, заполненной атмосферным воздухом.

На рис. 4 представлен пик азота в спектре комбинационного рассеяния воздуха. Парциальное давление азота составляет ≈ 78 кПа (780 мбар). Спектр был получен при мощности излучения лазера 800 мВт и времени экспозиции 40 с.

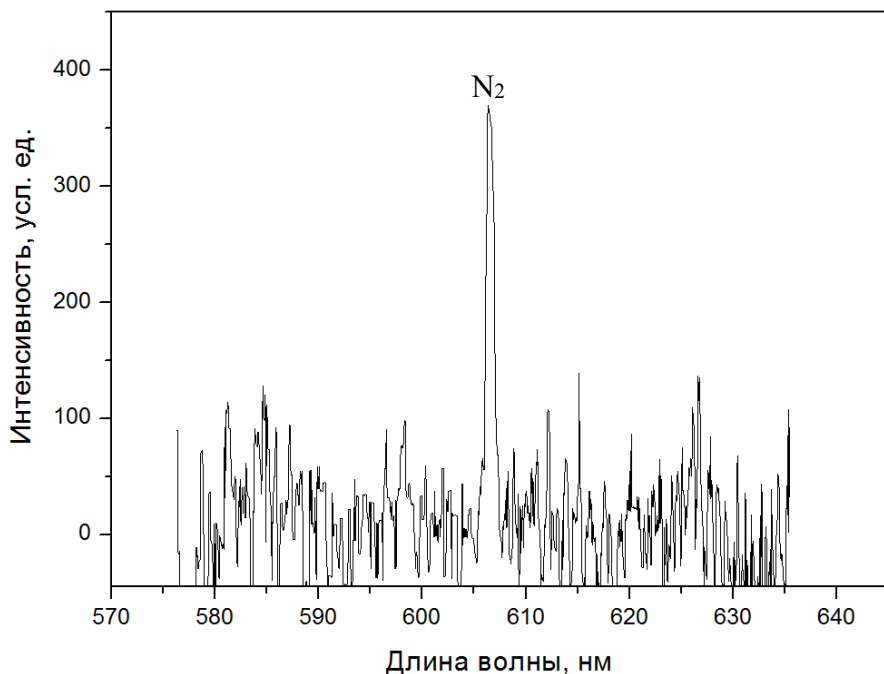


Рис. 4. Пик азота в спектре КРС воздуха

Вторая серия экспериментов была проведена с кюветой, заполненной протий-дейтериевой смесью. Общее давление смеси составило 80 кПа (800 мбар), парциальное давление протия 60 кПа (600 мбар), парциальное давление дейтерия 20 кПа (200 мбар). Зарегистрированный спектр КРС газовой смеси представлен на рис. 5. Спектр получен при мощности излучения лазера 800 мВт и времени экспозиции 40 с.

Полученные результаты показали работоспособность конструкции кюветы. Анализируя зарегистрированные спектры можно отметить, что интенсивность соответствующих пиков не позволяет проводить количественный анализ состава газовой смеси с приемлемой погрешностью. Соотношение сигнал/шум в полученных спектрах лежит в пределах 5–7 единиц, что по-видимому связано с плохим качеством оптических компонентов. Для достижения относительной погрешности $\approx 1\%$ необходимо добиться соотношения сигнал/шум $\approx 30\text{--}50$ единиц, для этого требуется использовать оптические компоненты (зеркала, линзы и т. д.) лучшего качества.

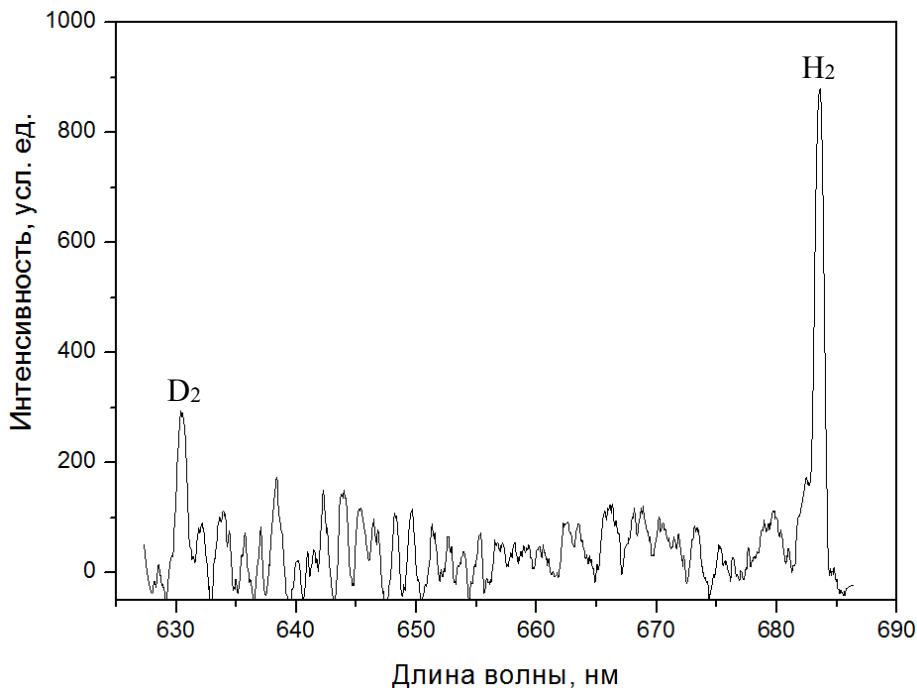


Рис. 5. Спектр КРС протий-дейтериевой газовой смеси при низком давлении (парциальное давление протия – 60 кПа, парциальное давление дейтерия – 20 кПа)

Заключение

В результате выполнения данной работы была разработана оптическая кювета для анализа смесей изотопов водорода методом комбинационного рассеяния света, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигается за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции и проведены испытания, в результате которых ячейка показала свою работоспособность.

Список литературы

1. Yoshino T., Bernstein H. J. Intensity in the Raman effect: VI. The photoelectrically recorded Raman spectra of some gases // Journal of Molecular Spectroscopy, 1958, vol. 2, N 1, p. 213–240.
2. McCreery R. L. Raman spectroscopy for chemical analysis: Chemical analysis: vol. 157 / J. D. Winefordner (ed.). – New York: John Wiley & Sons Inc, 2000. – 437 p. – ISBN 0-471-25287-5.

3. Buric M. et al. Industrial Raman gas sensing for real-time system control // Proc. of SPIE. 2014, vol. 9083, p. 90830U-1 – 90830U-15.
4. O'hira S. et al. On-line tritium process gas analysis by laser Raman spectroscopy at TSTA // Fusion Science and Technology, 1992, vol. 21, N 2, p. 465–470.

Optical cell for gas analysis of hydrogen isotopes using raman light scattering

**O. A. Tivikova, E. V. Buryak, V. V. Tikhonov, A. V. Ryzhukhina,
A. I. Gurkin**

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

Research works relating to hydrogen isotopes increasingly gain importance nowadays. The control under isotopic and molecular composition of mixtures is a key part of them. One of the advanced techniques of gas analysis is a technique based on Raman scattering spectroscopy. The technique is characterized by low radiation intensity of Raman light scattering. An increase of Raman light scattering radiation intensity can be reached by increasing the path length of exciting radiation in an investigated material.

The purpose of the work has been to develop an optical cell in which an increase of exciting radiation path length has been reached using specially designed mirrors. A sample of the optical cell is described in this work.

УДК 54.084,662.612.12

Установка и методика для автоматизированного определения температуры воспламенения порошков металлов

**А. А. Бородовский, И. В. Дудоров, К. В. Коршунов,
А. Г. Лещинская, А. А. Стеньгач, В. В. Ярошенко**

РФЯЦ-Всероссийский НИИ экспериментальной физики,
Саров, Нижегородская обл., Россия
korshunov@vniief.ru

Температура воспламенения – одна из важнейших характеристик порошков металлов. Определение температуры воспламенения проводится при изготовлении и перепроверке партий металлических порошков. Разработаны установка и методика для автоматизированного определения температуры воспламенения порошков металлов, имеющая улучшенные показатели точности.

Введение

В процессе разработки технологии изготовления российского порошка натриетермического циркония и ее внедрения в производство был выполнен большой объем работ, связанных, в том числе, с контролем температуры воспламенения порошка циркония [1]. В ходе их проведения были выявлены существенные отличия результатов, получаемых на предприятии изготовителя и на заводе ВНИИЭФ при определении температуры воспламенения порошка циркония одних и тех же партий, а позже – установлены и экспериментально подтверждены множественные факторы, влияющие на значения температуры воспламенения порошка циркония, получаемые при его контроле по действующей в производстве методике. В частности, было сделано заключение о том, что методика, используемая в производстве начиная с 70-х годов прошлого века до настоящего времени, является достаточно грубой и не содержит ряда требований к лабораторному оборудованию, месту проведения и технике выполнения измерений, которые необходимо регламентировать для повышения точности результатов.

Методический подход к измерению температуры воспламенения порошка циркония по действующей методике

Прибор для определения температуры воспламенения порошка циркония по методике, применяемой в производстве, представлен на рис. 1. Нагрев испытуемых проб порошка циркония проводится с помощью печи, которая состоит из нихромового нагревателя, навитого на кварцевую втулку наружным диаметром 84 мм и внутренним диаметром 76 мм, помещенную в металлический кожух. Между нагревателем и кожухом имеется асбестовая теплоизоляция. Пространство внутри кварцевой втулки заполнено прокаленным кварцевым песком. В верхнюю часть камеры с кварцевым песком вставлен бронзовый сердечник диаметром 55 мм и высотой 40 мм, в котором имеются два симметричных цилиндрических гнезда диаметром 8 мм и глубиной 10 мм каждое. Одно из гнезд предназначено для термометра, другое – для испытуемого порошка.

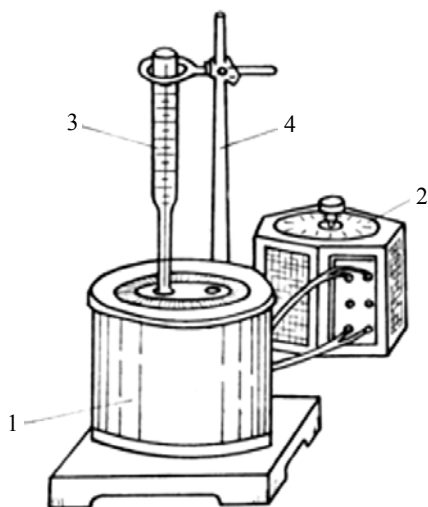


Рис. 1. Прибор для определения температуры воспламенения: 1 – нагревательная печь, 2 – лабораторный автотрансформатор ЛАТР-1 на 9А, 3 – термометр, 4 – штатив

Перед проведением измерений из пробы порошка циркония, высушенной до постоянной массы, отбирают на кальку навески массой $(0,05 \pm 0,001)$ г. Печь нагревают до температуры 260°C и приступают к определению температуры воспламенения порошка циркония, при этом пробы помещают в измерительное гнездо печи в процессе ее непрерывного нагревания со скоростью $(2-6)^\circ\text{C}/\text{мин}$. Подготовленные навески с кальки поочередно засыпают в гнездо прибора и одновременно для каждой навески включают секундомер. Время выдержки навески в приборе должно быть не более 6 секунд с момента засыпки. Если воспламенение порошка за это время не произошло, фиксируют отказ.

Результаты регистрируют, начиная с получения 2–3 отказов. Далее при повышающейся температуре получают 5–7 последовательных воспламенений, между которыми отказов не должно быть. За температуру воспламенения в одном определении принимают минимальную температуру, с которой начинается 100 % воспламенение навесок.

Анализ действующей методики

В ходе анализа применяемой в производстве методики определения температуры воспламенения порошка циркония было показано, что факторами, влияющими на получаемые значения температуры воспламенения, могут быть [2]:

- особенности исполнения лабораторного оборудования и лабораторных измерительных инструментов (например, термометры по одному ГОСТу имеют различную геометрию «носика», колба термометра может по-разному размещаться в гнезде печи);

- техника выполнения анализа по существующей методике (скорость и способ засыпки навески порошка циркония оператором, геометрическая форма пробы порошка в измерительном гнезде прибора и, следовательно, площадь поверхности пробы, способ удаления шлаков сгоревшего циркония и т. д.);

- сила воздушных потоков при работе вентиляционных систем и др.

Совместные экспериментальные работы сотрудников РФЯЦ-ВНИИЭФ и предприятия изготовителя по определению температуры воспламенения порошка циркония в разных лабораториях, а также сравнительный анализ полученных результатов подтвердили предположение о том, что указанные выше факторы могут являться причиной имеющихся расхождений межлабораторных результатов анализа температуры воспламенения. В частности, были проведены эксперименты, подтверждающие влияние положения термометра в гнезде печи и воздушных потоков, создаваемых системой вентиляции, на температуру воспламенения порошка циркония. Проведенные эксперименты показали, что разница в значениях температуры воспламенения порошка циркония, получаемая в различных вариантах исполнения таких экспериментов, может достигать более 30 °С.

Кроме того, изучалась зависимость получаемых значений температуры воспламенения порошка циркония от способа подготовки образцов, в частности от площади поверхности пробы (навески) порошка циркония в измерительной ячейке [2]. Из результатов проведенных экспериментов был сделан вывод о том, что на получаемые значения температуры воспламенения порошка циркония значительное влияние оказывает площадь поверхности пробы исследуемого материала в измерительной ячейке прибора, которая может варьироваться вследствие индивидуальных особенностей выполнения измерения разными исполнителями. Обеспечить одинаковую геометрию проб порошка в измерительной ячейке в условиях выполнения данной операции по существующей методике (засыпка оператором навески порошка в измерительную ячейку) практически невозможно.

Анализ действующей методики, выявление и экспериментальное подтверждение факторов, влияющих на определяемые значения температуры воспламенения порошка циркония, позволили сделать вывод о необходимости разработки новой автоматизированной установки и методики, в основе которых лежит новый методический подход (способ) для определения температуры воспламенения порошка металла, позволяющий максимально исключить негативное воздействие вышеперечисленных факторов.

Разработка автоматизированной установки для определения температуры воспламенения порошка металла

Важнейшей задачей при разработке новой установки и методики являлось увеличение точности измерения температуры воспламенения порошка металла. Данную задачу предлагалось решать путем применения новых методических подходов, изложенных, в том числе, в изобретении «Способ определения температуры самовоспламенения порошка металла» [3].

В соответствии с разработанным способом определения температуры воспламенения пробы анализируемого порошка металла помещают в печь и фиксируют момент их воспламенения. При этом печь, предварительно нагретую до температуры, превышающей температуру воспламенения порошка металла, опускают на четыре тигля с пробами, закрепленных на кабельных термопарах. Момент воспламенения пробы фиксируют с помощью фотоэлектрического преобразователя и одновременно измеряют температуру порошка металла. Для устранения влияния конструктивных особенностей используемой установки по определению температуры воспламенения порошка, например, таких как тип устройства измерения температуры, массогабаритные параметры измерительных тиглей и нагревательной печи и т. д., производят ее предварительную градуировку с использованием контрольного образца с известной температурой фазового перехода, близкой к предполагаемой температуре воспламенения порошка металла.

За счет одновременного проведения четырех параллельных определений и сокращения количества и массы проб достигается существенное сокращение трудозатрат и уменьшение расхода дорогостоящего порошка.

Кроме того, по сравнению с методическим подходом, используемым в существующей методике, предложенный способ позволяет уменьшить влияние на получаемые значения температуры воспламенения следующих факторов:

- различий в скорости нагрева анализируемой пробы порошка, возникающих вследствие использования регулирующего устройства ЛАТР, а также различий в конструктивном исполнении печи;

- различий воздушных потоков вентиляционных систем вытяжного шкафа, в котором размещается прибор (установка) для определения температуры воспламенения;

- различной геометрической формы проб порошка за счет укладки с помощью приспособления-дозатора;
- человеческого фактора за счет автоматизированного выполнения анализа.

Конструкция установки

Разработанная установка, получившая название «Феникс», конструктивно представляет собой металлический корпус 1 с установленными в нем контроллерами движения шаговых двигателей, драйверами, блоками питания, аналого-цифровым преобразователем, измерителем-регулятором температуры 2, прибором контроля влажности и температуры внешней среды 3. На корпусе установки располагается печь 4, которая в зависимости от режима работы может находиться как в исходном положении 5, так и на рабочей площадке 8. Перемещение печи из исходного положения 5 на рабочую площадку 8 осуществляется автоматически при помощи модулей линейного перемещения 6 и шаговых двигателей 7. На рабочей площадке 8 установлены измерительные термопары 9 и тигли для проб порошка металла 10.

Схема установки представлена на рис. 2.

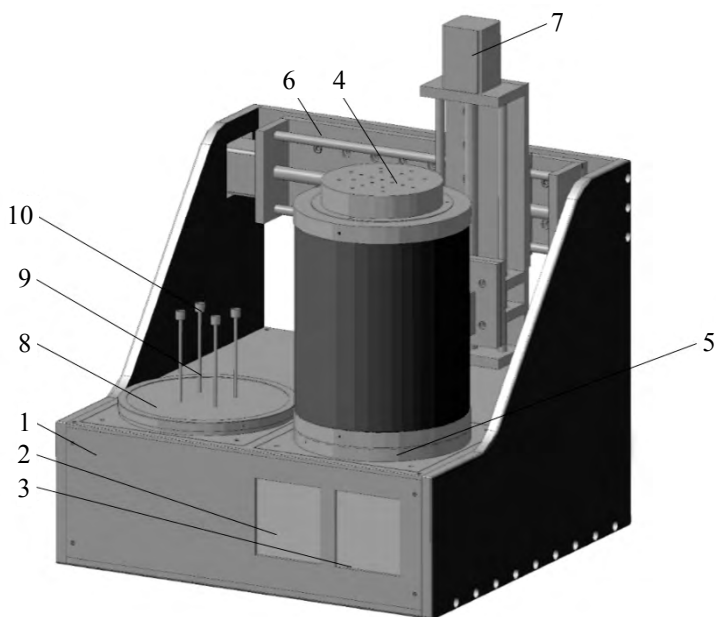


Рис. 2. Схема установки «Феникс»

Принципиальная схема установки «Феникс» приведена на рис. 3. Установка состоит из 4 функциональных блоков:

- блок управления нагревом печи;
- блок системы перемещений печи;

- блок регистрации данных;
- блок сбора и обработки данных.

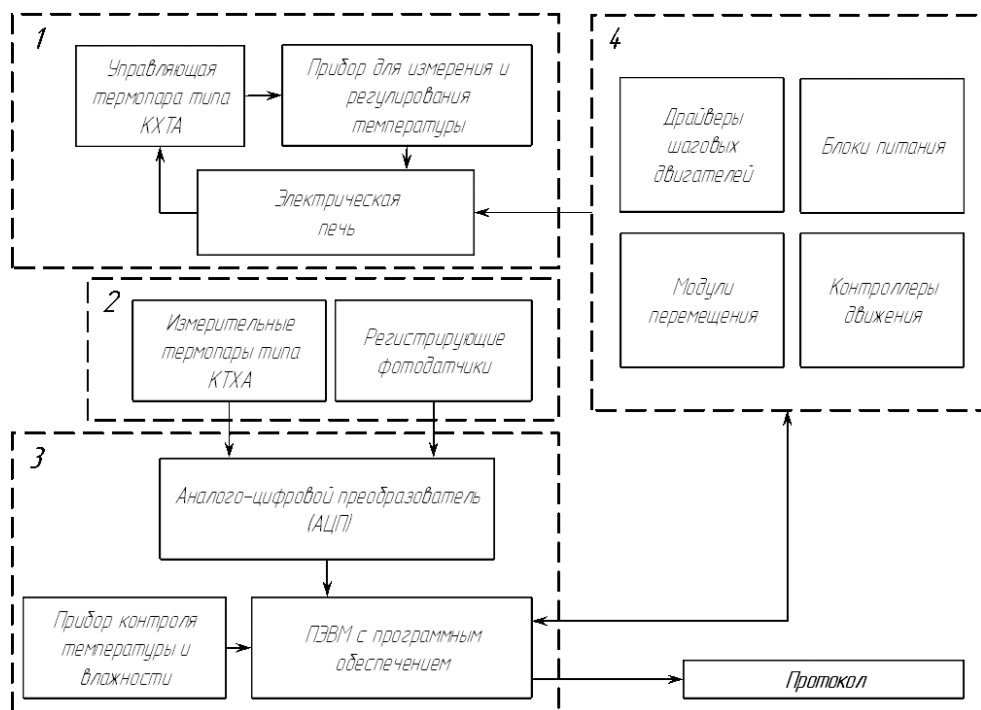


Рис. 3. Принципиальная схема установки «Феникс»: 1 – блок управления нагревом печи, 2 – блок регистрации данных, 3 – блок сбора и обработки данных, 4 – блок системы перемещения печи

Блок управления нагревом печи

Блок управления нагревом печи состоит из следующих основных частей:

- электрическая печь;
- управляющая термопара типа КТХА;
- прибор для измерения и регулирования температуры «Термодат».

Печь представляет собой цилиндрический нагревательный элемент с многослойной теплоизоляцией, заключенный в металлический корпус.

Управление и термостатирование печи осуществляется с помощью прибора для измерения и регулирования температуры «Термодат».

Блок регистрации

Блок регистрации состоит из следующих основных частей:

- измерительные термопары типа КТХА;
- регистрирующие фотодатчики.

На четырех измерительных термopax закреплены четыре тигля для исследуемого порошка металла. Над тиглями располагаются светопроводящие стержни с закрепленными на них четыремьa фотодатчиками. С помощью термopax измеряют динамически температуру тиглей с расположенными в них пробами исследуемого материала. Факт воспламенения фиксируется фотодатчиками.

Блок сбора и обработки данных

Блок сбора и обработки данных состоит из следующих основных частей:

- аналого-цифровой преобразователь (АЦП);
- прибор контроля температуры и влажности «Гигротерм»;
- персональный компьютер с установленным программным обеспечением «Феникс».

С помощью АЦП производится сбор сигналов с термopax и фотодатчиков с последующей обработкой данных в программном обеспечении «Феникс». Контроль температуры и влажности помещения осуществляется с помощью прибора «Гигротерм».

Блок системы перемещений печи

Блок системы перемещений печи состоит из следующих основных частей:

- модули линейного перемещения с шаговыми двигателями;
- контроллеры движения;
- драйверы шаговых двигателей;
- блоки питания;
- емкостные концевые датчики.

По команде программы «Феникс» контроллеры движения по заранее запрограммированному алгоритму управляют движением печи в рабочее положение и в исходное положение после завершения измерения.

Технические решения, реализованные в установке

В ходе разработки установки был решен ряд задач:

- исключение взаимного влияния измерительных тиглей друг на друга при воспламенении проб порошка в процессе одновременного проведения четырех параллельных определений. Проблема решена с помощью использования в конструкции печи экранов, выполненных из жаропрочной стали, исключающих улавливание фотодатчиком светового потока вспышки порошка соседних тиглей;
- снижение ударной нагрузки при автоматическом опускании печи на опорные поверхности съемных конструкций, а также минимизация теплового

воздействия печи на элементы систем автоматики и измерений, расположенные в корпусе установки. Проблема решена путем использования пружин сжатия (буферного элемента), позволяющих обеспечить необходимый воздушный зазор между опорными площадками (для размещения печи) съемных конструкций и корпусом установки, а также минимизировать площадь контакта подвижных опорных площадок съемных конструкций с корпусом установки;

– исключение механического разрушения светопроводящих стержней (световодов) из кварцевого стекла, имеющих высокую хрупкость, в результате температурной деформации элементов конструкции. Проблема решена с помощью реализации гарантированных зазоров между световодами и примыкающими к ним металлическими деталями, а также закреплением световодов путем их равномерного обжатия ограниченным усилием;

– обеспечение температурного режима внутри корпуса установки с элементами систем автоматики и измерений в диапазоне, близком к температуре окружающей среды. Проблема решена с помощью применения нескольких вентиляторов охлаждения, создающих необходимый для охлаждения воздушный поток, а также компоновкой элементов систем автоматики и измерений, которая позволила эффективно использовать охлаждающий воздушный поток за счет размещения наиболее нагреваемых элементов в местах с наибольшим обдувом охлаждающего воздуха.

Основные технические характеристики установки для определения температуры воспламенения порошка металла приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные технические характеристики установки

Наименование параметра	Значение
Максимальная рабочая температура печи, °C	550
Количество измерительных каналов для проведения параллельных измерений температуры воспламенения	4
Регулирование нагрева печи	По пропорционально-интегрально-дифференциальному закону
Перемещение печи	Автоматическое
Тип измерительных термопреобразователей (термопар)	Кабельные термопары с хромель-алюмелевой парой термоэлектродов
Компенсация температуры холодного спая термопар	Есть
Показатель тепловой инерции измерительных термопреобразователей, с	0,25
Фиксация факта воспламенения	Оптическая, датчик
Масса изделия, не более, кг	70
Габаритные размеры, высота/ширина/длина, мм	750/530/500

Для обеспечения автоматизации процесса измерения температуры воспламенения порошка металла разработано и аттестовано программное обеспечение «Феникс» (далее – программа), являющееся неотъемлемой частью измерительного комплекса. Главное окно программы представлено на рис. 4.

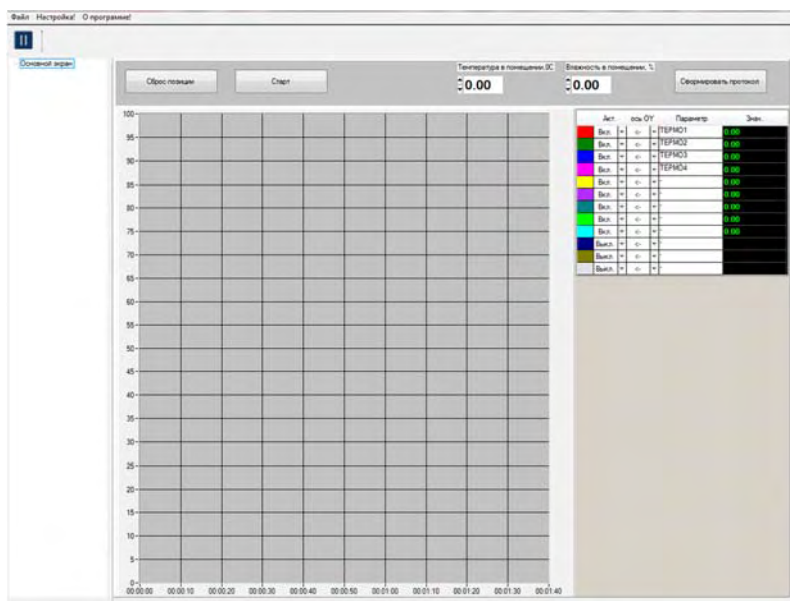


Рис. 4. Главное окно программы «Феникс»

С помощью загрузочного приспособления – дозатора – осуществляется загрузка проб порошка в четыре измерительных тигля, которые находятся в нормальных климатических условиях, и включается кнопка старта измерения. При этом контроллеры движения по заранее запрограммированному алгоритму приводят в движение печь до позиционирования ее в рабочее положение. В рабочем окне программы отображается термограмма показаний четырех термопреобразователей. Момент воспламенения образцов порошка фиксируется четырьмя фотодатчиками и отображается на термограмме, типичный вид которой представлен на рис. 5. Программное обеспечение, используя полученные данные, в автоматическом режиме определяет температуру воспламенения для каждой из четырех проб порошка, проводит расчет средней температуры воспламенения для исследуемой партии порошка и сохраняет полученные результаты на жесткий диск. По окончании измерения программа дает команду на перемещение печи в исходное положение и формирует протокол, в котором отражены исходные данные, параметры внешней среды при проведении измерения, температуры воспламенения каждой из проб и среднее значение, которое принимается за температуру воспламенения исследуемого порошка металла. После проведения измерения измерительные тигли очищают от шлаков исследуемого материала.

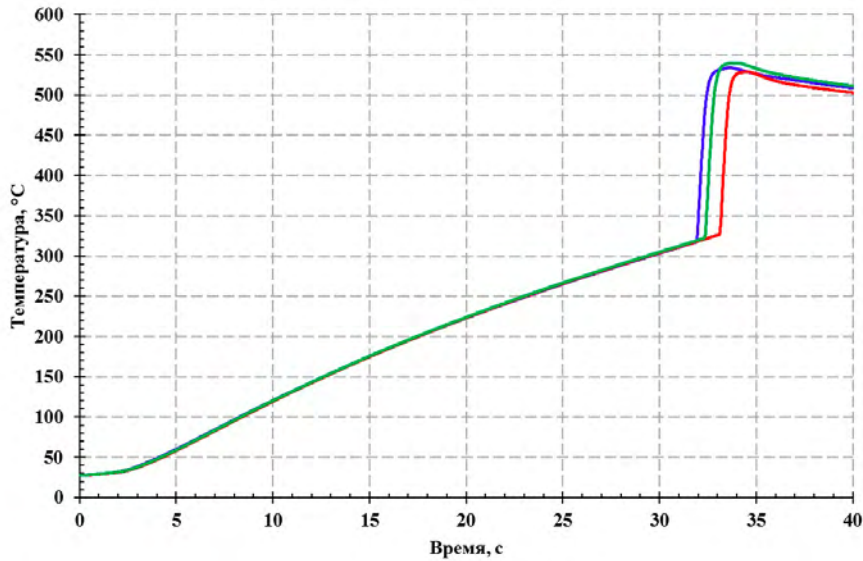


Рис. 5. Типичный вид термограммы при определении температуры воспламенения

Методика измерений. Сравнительный анализ результатов, получаемых по действующей и разработанной методике

Разработка и создание установки «Феникс», в которой реализован способ определения температуры самовоспламенения порошка металла [3], стали основой для разработки методики измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла. Сравнение некоторых наиболее важных характеристик новой и действующей методик представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение некоторых характеристик методик

Характеристика	Действующая методика	Разработанная методика
Абсолютная погрешность измерения, °C	9,0	5,2
Время анализа	~7 ч	~5 мин
Масса материала, г	3	~ 0,2
Фиксация факта воспламенения	Визуально, оператором	Фотодатчик, обработка АЦП
Обработка результата	Оператором	Автоматически (ПО)
Формирование протокола	Оператором	Автоматически (ПО)

Для проведения предварительного сравнительного анализа результатов определения температуры воспламенения порошка металла, получаемых на автоматизированной установке по разработанной методике и по методике, действующей в производстве, был проведен набор экспериментальных данных на установке «Феникс» с использованием ряда партий порошка циркония. Выбор партий порошка циркония определялся значениями их температуры воспламенения, полученными по действующей методике, а именно: были выбраны порошки циркония с минимальной и максимальной температурой воспламенения из имеющихся, с температурой воспламенения, близкой к предельным значениям температурного диапазона, нормируемого требованиями технической документации, а также к среднему значению данного диапазона. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения температуры воспламенения порошка циркония

№ эксперимента	Температура воспламенения по действующей методике, T_1 , °C	Температура воспламенения по разработанной методике, T_2 , °C	$T_2 - T_1$, °C
1	235	235	0
2	346	349	3
3	>350*	384	<34
4	238	239	1
5	267	271	4
6	287	290	2
7	311	310	-1

*Максимальная температура, регистрируемая по действующей методике.

Представленные результаты, полученные для имеющихся в нашем распоряжении партий порошка циркония, позволяют сделать предварительное заключение о существовании корреляции между значениями температуры воспламенения, определяемой по действующей и по новой методикам. По мере изготовления новых партий порошка циркония с требуемыми параметрами работа, направленная на получение статистических данных по определению температуры воспламенения порошка циркония с использованием двух методик и их анализ, будет продолжена.

Заключение

Разработанная методика измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла на установке «Феникс» по сравнению с методикой, действующей на производстве, позволяет:

– повысить точность измерения температуры воспламенения (показатель абсолютной погрешности измерения снижен с 9,0 до 5,2 °C);

– исключить воздействие на оператора вредных производственных факторов, в частности, предотвратить возможность термического ожога рук и негативного влияния на органы зрения яркой вспышки воспламеняемого порошка, визуальная фиксация которой является неотъемлемой частью действующей методики измерения;

– значительно сократить трудозатраты – время, требуемое для проведения измерения, снижено с 7 ч до 5 мин;

– уменьшить расход дорогостоящего порошка металла за счет сокращения массы анализируемых проб порошка и количества проб, необходимых для одного определения.

Установка «Феникс» и методика измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла проходят апробацию с целью внедрения в производство.

Список литературы

1. Валеев С. М.-А., Гусев П. Т., Левченкова О. Н., Лещинская А. Г., Орлов В. М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В. Технология порошка циркония: проблемы и решения // Труды КНЦ РАН, 2018, т. 1, с. 242–247.
2. Бородовский А. А., Дудоров И. В. Исследование влияния способа подготовки образцов порошка циркония на его температуру воспламенения // Доклад на НТК «Молодежь в науке». Саров. 2017.
3. Дудоров И. В., Бородовский А. А., Коршунов К. В., Лещинская А. Г., Ярошенко В. В. Способ определения температуры самовоспламенения порошка металла. Изобретение. Патент РФ № 692399. 2019.

The development of facility for an automated determination of metal powders ignition temperature

**A. A. Borodovskiy, I. V. Dudorov, K. V. Korshunov,
A. G. Leshchinskaya, A. A. Stengach, V. V. Yaroshenko**

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
korshunov@vniief.ru

The temperature of ignition is one of the most important parameter of metal powders. Determination of ignition temperature is carried out in production and control of metal powder lots. The facility and method for automatized determination of metal powder temperature have been developed. The method has the advanced precision parameters.

УДК 004.4 + 004.3 + 62-503.55 + 546.11.027

Автоматизация установки очистки газовой среды перчаточных боксов и газовых коммуникаций от тритийсодержащих примесей

**Н. Е. Гурин, А. Д. Тумкин, О. П. Вихлянцев, С. В. Фильчагин,
А. В. Курякин, Р. К. Мусяев, Е. В. Буряк**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
otd4@expd.vniief.ru

Производственная и научная деятельность, связанная с применением трития, требует обеспечение безопасности персонала. Для снижения концентрации трития и тритийсодержащих примесей до безопасных значений используются установки газовой очистки. В докладе описана структура автоматизированной системы управления установкой газовой очистки, которая представляет собой распределенную сеть, состоящую из компьютера, набора автономных сетевых модулей и программного обеспечения.

Введение

В настоящее время в РФЯЦ-ВНИИЭФ ведется разработка нескольких экспериментальных установок, в инфраструктуру которых входят технологические системы, использующие тритий и тритийсодержащие материалы и примеси. Производственная и научная деятельность, связанная с применением трития, требует специальных мер для обеспечения безопасности работы персонала [1–3]. Для снижения концентрации трития и тритийсодержащих примесей до безопасных значений используются различные установки очистки газовой среды. Одним из способов удаления трития из газовой среды является его конвертация в оксидную форму (воду). Установки такого рода состоят из большого числа датчиков и функциональных элементов. Для обеспечения безопасности при работе с тритием на экспериментальных установках, включая системы тритиевой очистки, необходимо использовать автоматизированную систему контроля и управления (АСКУ). Автоматизированная система должна обеспечивать дистанционное управление элементами установки, ди-

В одном блоке системы газоочистки установлены две параллельные линии коммуникаций для возможности непрерывной работы. Вторая линия очистки может использоваться в том случае, если эффективность первой линии недостаточна из-за заполнения молекулярного сита тритированной водой (заполняемость определяется путем взвешивания адсорберов). Вторая линия также может использоваться в качестве основной, если первая линия выведена из эксплуатации для проведения ее технического обслуживания. Конвертация трития до оксидной формы проходит на гранулах оксида алюминия, покрытых катализатором, при температурах от 250 до 450 °С (в зависимости от типа катализатора).

Теплообменник ТО2 обеспечивает снижение температуры газового потока из конвертера, до значения не более 35 °С. Температура измеряется платиновым температурным датчиком Pt-100 (ДТЗ). Для охлаждения используется водяной замкнутый контур.

Замкнутая система (первый контур) водяного охлаждения имеет последовательно расположенные водяной насос НВ, фильтр Ф2, датчик потока воды ДПВ1, резервуар ВЕ для воды с датчиком уровня и водо-водяной теплообменник ТО1, соединенный с линией проточной холодной воды бытовой системы водоснабжения (второй контур охлаждения).

Адсорберы А1–А2 заполняются молекулярным сито (синтетическим цеолитом) и должны очищать среду боксов от влаги до концентрации не более 10 ppm. Линия очистки с одним адсорбером, в этом случае, должна поглощать 30–35 Ки трития в виде НТО при обеспечении максимально допустимой концентрации паров с тритием ($\sim 1,2 \cdot 10^{-8}$ Ки/л) на выходе из линии. Адсорберы можно использовать как отдельно в каждой линии очистки, так и с возможностью их последовательного подключения через вентили ВР10–ВР11 для повышения эффективности очистки.

Побудитель потока ВД (воздуходувка) обеспечивает скорость потока газовой среды до значения 120 м³/ч. Воздуходувка размещена в герметичной камере таким образом, чтобы входной поток способствовал обдуву двигателя воздуходувки, а выход был герметично соединен с выходным фланцем камеры. Для измерения производительности воздуходувки между входом и выходом камеры установлен дифференциальный датчик давления ДПД.

АСКУ установки очистки газа

АСКУ установки обеспечивает контроль и управление работой нагревателями в конвертерах, воздуходувкой и элементами контура водяного охлаждения; она также осуществляет регистрацию текущих параметров по давлению, температуре, газовому потоку и уровню влажности. Кроме того она предусматривает защитные блокировки нагревателей конвертеров и оборудования в линиях водяного охлаждающего контура в случае нештатной ситуации.

АСКУ представляет собой распределенную сеть, состоящую из управляющего компьютера, находящегося на удаленном расстоянии (в другом помещении) от установки, а также набора модулей аналогового и дискретного ввода/вывода серии I-7000. Модули объединяются в локальную сеть по двухпроводной линии связи в стандарте RS-485 на скорости 115200 бит/с. Связь модулей с управляющим компьютером осуществляется через последовательный порт по интерфейсу RS-232. Для преобразования интерфейса RS-232 в RS-485 используется модуль преобразователя интерфейса I-7520.

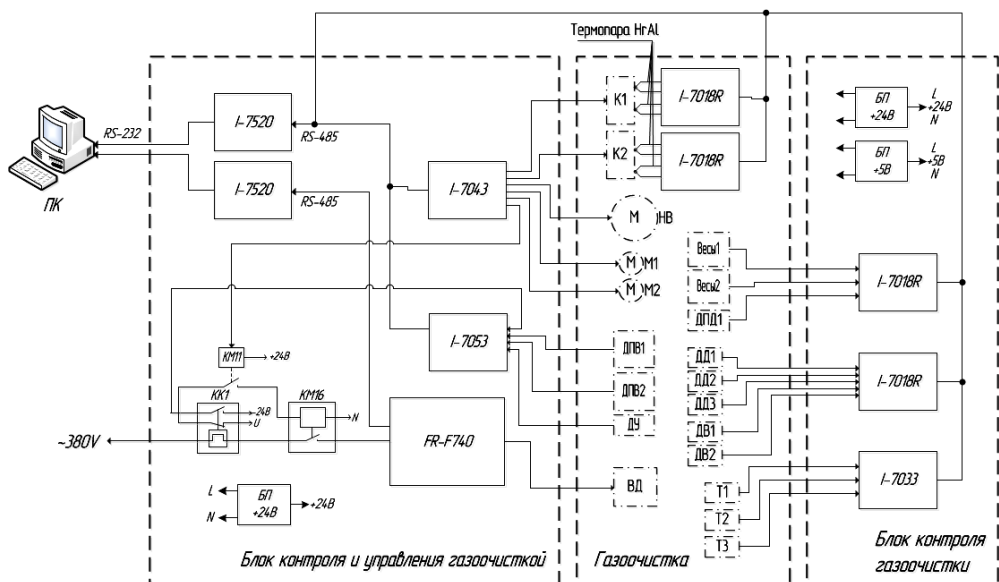


Рис. 2. Блок-схема АСКУ установки газоочистки: ПК – управляющий компьютер системы; I-7520 – преобразователь интерфейса RS-232 в RS-485; I-7018R – 8-канальный модуль аналогового ввода; I-7043 – 16-канальный модуль дискретного вывода; I-7053 – 16-канальный модуль дискретного ввода; I-7033 – модуль аналогового ввода; НВ – водяной насос; М1, М2 – вентиляторы бокса; ВД – воздуходувка; ДПВ1, ДПВ2 – датчик потока воды; ДУ – датчик уровня воды; K1, K2 – нагреватели конвекторов; ДД1 – ДД3 – датчики давления МИДА-ДД-13; ДПД1 – дифференциальный преобразователь (датчик) давления МИДА-ДД-15; КМ11, КМ16 – реле электромагнитные; Т1 – Т3 – резистивные платиновые (Pt100) температурные датчики; Весы1, Весы2 – универсальные тензометрические датчики для замера веса

Конструктивно автоматизированная система разделена на три составные части (рис. 2) – блок контроля и управления газоочисткой, газоочистка и блок контроля газоочистки.

Блок контроля и управления включает в себя модуль дискретного вывода I-7043, который служит для управления электронагревателями, водяным насосом, вентиляторами бокса, а также дистанционного включения питания преобразователя частоты FR-F740. Преобразователь, в свою очередь, используется для управления и регулирования частоты вращения лопастей воздуходувки. Модуль дискретного ввода I-7053 служит для контроля состояния эле-

ментов установки, таких как наличие воды в контуре охлаждения по датчикам потока и уровня, а также контроль срабатывания теплового реле на линии питания частотного преобразователя.

Блок контроля газоочистки включает в себя модуль аналогового ввода I-7033, к которому подключены платиновые температурные датчики, и два модуля аналогового ввода 7018R, на которые приходят сигналы с датчиков давления, влажности и датчиков измерения веса.

В блок «Газоочистка» включены все датчики, насос с вентиляторами, воздушовушка и нагревательные элементы. Также в блоке расположены модули аналогового ввода 7018R, которые служат для измерения температуры конвекторов по термопарам типа хромель-алюмель. Нагревательные элементы K1, K2 расположены внутри объема и снаружи на стенках корпуса конвертеров для создания равномерной по объему рабочей температуры до 450 °С, которая необходима для конвертации трития до оксидной формы. Платиновые датчики T1 и T2 используются для измерения температуры воды на входе и выходе теплообменника. Датчик T3 служит для измерения температуры газовой смеси на выходе после теплообменника. Датчики влажности используются для измерения влажности газа до и после адсорберов и позволяют оценить качество его обсушивания. Датчики измерения веса необходимы для взвешивания емкостей адсорберов. Контроль веса дает возможность оценки уровня наполненности цеолита влагой и позволяет вовремя провести операции замены адсорбера с последующим восстановлением рабочих характеристик извлеченного адсорбера посредством десорбции влаги из цеолита на других специализированных установках.

Система управления установкой обеспечивает управление нагревателями конвертеров с контролем по температуре термопарами типа хромель-алюмель, управление охлаждением газа, измерение температуры, давления и влажности газа и управление побудителем потока.

Программное обеспечение АСКУ установки очистки газа

Для автоматизированного управления установкой очистки газа создано рабочее программное обеспечение (РПО). Разработка РПО проведена с использованием инструментального программного пакета CRW-DAQ [7], предназначенного для автоматизации экспериментальных установок и физических измерений. Пакет содержит набор средств, необходимых для создания графических интерфейсов, средства для программирования алгоритмов контроля и управления (на языке Daq Pascal), а также библиотеки драйверов для работы с модулями удаленного ввода-вывода серии I-7000.

Разработанное программное обеспечение является сложной многопоточной Daq-системой (в терминологии пакета CRW-DAQ), работает в среде пакета CRW-DAQ и включает в себя несколько десятков файлов описания конфигураций и программ управления. Структура программного обеспечения представлена на рис. 3.

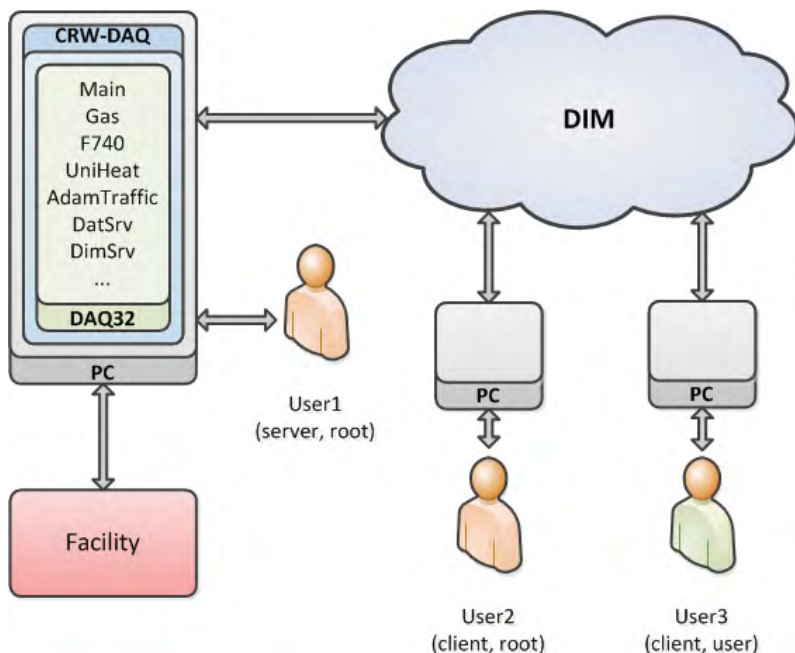


Рис. 3. Структурная схема программного обеспечения АСКУ установки газоочистки

Структурно Daq-система разделена на подсистемы, каждая из которых отвечает за определенные задачи. Например, Main отвечает за обработку команд главного графического окна, Gas (газовая подсистема) – за взаимодействие с аппаратурой установки, калибровочные преобразования, обработку нажатий на сенсоры (кнопки) мнемосхемы, F740 – это драйвер частотного преобразователя FR-F740, UniHeat – подсистема для управления нагревательными элементами и т. д. Кроме того, в системе работают несколько серверов, например, DatSrv-сервер, который служит для сохранения измеренных данных в файлы на жестком диске. Отдельная подсистема – это одна или несколько запущенных программ. Каждая программа работает параллельно, в отдельном потоке, в изолированном адресном пространстве, а взаимодействие между ними происходит через базу данных реального времени и обмен сообщениями. Это, а также иерархическая распределенная структура управления, обеспечивает надежность и отказоустойчивость работы системы.

Важно отметить, что программное обеспечение разработано в виде распределенной сетевой системы на основе протокола DIM [8, 9]. DIM (Distributed Information Management System) – это коммуникационная программная технология для создания систем управления в неоднородных (смешанных) средах, работающих на разных аппаратных и программных платформах. Таким образом, обеспечена возможность контроля и управления установкой с удаленного рабочего места (компьютера). Как показано на рис. 3, пользователь User1 работает на компьютере, непосредственно подключенном к аппаратуре установки. Этот ПК является сервером и у пользователя есть полные права на управление узлами установки. Пользователи User2 и User3 работают с удаленных

компьютеров, которые связаны с управляющей машиной по протоколу DIM в качестве клиентов, один из них имеет права на управление установкой, а второй – может только просматривать показания измерений с датчиков в виде графиков и проводить их первичную обработку.

Графический интерфейс для управления установкой реализован в виде активных мнемосхем. Основная мнемосхема соответствует газовой схеме установки и содержит элементы для отображения состояния узлов системы и управления. На рис. 4 показан общий вид графического интерфейса программы на основном управляющем компьютере.

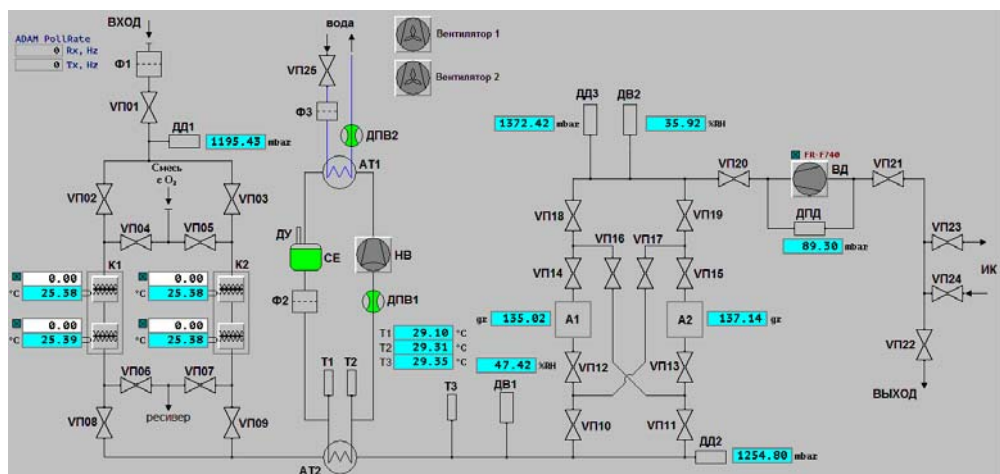


Рис. 4. Мнемосхема системы управления установкой газоочистки типа «СТРУНА»

Мнемосхема системы позволяет управлять воздуходувкой, водяным насосом, вентиляторами и нагревательными элементами конвекторов. А также следить за показаниями датчиков влажности, давления и температур, и контролировать уровень и поток воды в контуре водяного охлаждения. Измеряемые величины (температуры, давления, влажность), а также состояния контролируемых элементов, отображаются на мнемосхеме в режиме реального времени.

Управление воздуходувкой на главной мнемосхеме выполнено в виде кнопки (ВД), которая позволяет включать и выключать вращение воздуходувки. За операцию включения/выключения отвечает драйвер частотного преобразователя, а действия, необходимые для его включения, – автоматизированы. Драйвер имеет собственный графический интерфейс, но в обычном режиме окно драйвера скрыто от оператора для того, чтобы снизить вероятность случайных нажатий и предотвратить ошибочное изменение параметров. На рис. 5 изображено графическое окно управления частотным преобразователем.

Включение преобразователя, используя окно драйвера, подразумевает включение питания и опрос электроники преобразователя. Параметры преобразователя частоты FR-F740 настроены таким образом, чтобы обеспечить наиболее эффективную работу воздуходувки. После установки основных па-

раметров и проверки работоспособности, они были сохранены на энергонезависимую флеш-память накопителя устройства и защищены от перезаписи средствами самого преобразователя. Несмотря на это, драйвер позволяет регулировать необходимые для работы параметры, например частоту, и тем самым изменять скорость вращения лопастей воздушудки.

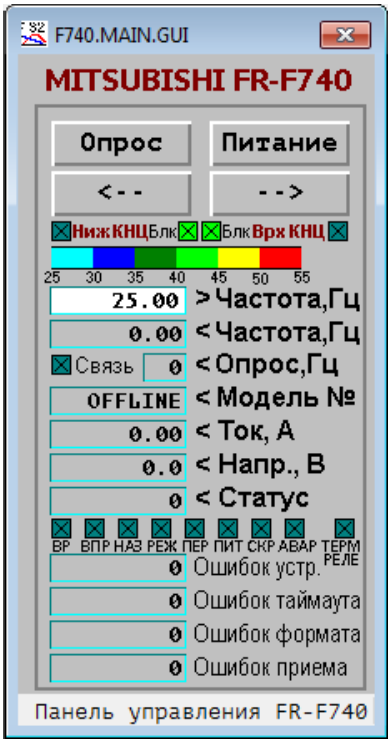


Рис. 5. Графическое окно драйвера частотного преобразователя

В алгоритме программного обеспечения реализована блокировка на включение водяного насоса НВ и система оповещения оператора в случае возникновения тех или иных нештатных ситуаций. Например, если датчик потока воды ДПВ1 (см. рис. 4) в контуре охлаждения при работающем насосе покажет отсутствие потока, то это может означать наличие неисправности насоса, либо отсутствие воды в контуре. В таком случае, а также при отсутствии сигнала с датчика ДПВ2, оператору выводится сообщение с предупреждением о возникшей неполадке, что дает возможность незамедлительно принять меры по ее устранению. Пример выводимого сообщения показан на рис. 6. При включении водяного насоса выполняется проверка показания датчика уровня воды ДУ (см. рис. 4) в резервуаре ВЕ. Если датчик уровня сигнализирует об отсутствии воды в резервуаре, то сигнал на включение насоса будет заблокирован. Такие меры позволяют предотвратить выход из строя водяного насоса и продлить его срок службы.

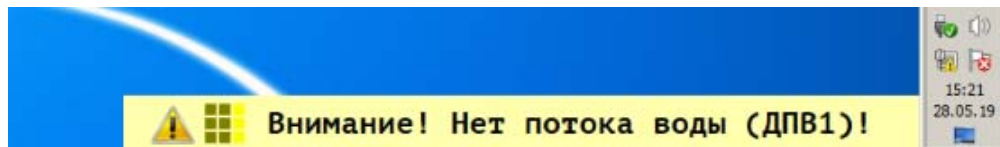


Рис. 6. Пример сообщения-предупреждения при возникновении неполадки

Вывод

В результате разработки автоматизированной системы контроля и управления обеспечена высокая эффективность и безопасность работы персонала с тритием при эксплуатации установки газоочистки.

Использование АСКУ повышает уровень безопасности управления установкой, позволяет дистанционно управлять элементами установки и осуществлять контроль рабочих характеристик, сохранять измеренные показания датчиков, состояние и параметры функциональных элементов установки в ходе работ, а также снижает вероятность аварий из-за ошибок персонала за счет реализации блокировок.

Разработанная АСКУ представляет собой автономную подсистему, которая может легко тиражироваться, и, за счет использования сетевого протокола DIM, может быть интегрирована в единую многомашинную автоматизированную систему управления любой физической установки.

Список литературы

1. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09.
2. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010. Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10.
3. Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями СПРБ-РТС-04. Санитарные правила СП 2.6.1.05-04.
4. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.
5. Юхимчук А. А. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза // ПТЭ. 1999, № 6, с. 17–23.
6. Виноградов Ю. И. и др. Автоматизированная система контроля и управления комплексом подготовки газовой смеси для экспериментального исследования мюонного катализа ядерных реакций синтеза // ПТЭ. 2004, № 3, с. 29–41.

7. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программное обеспечение автоматизированных измерительных систем в области тритиевых технологий // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 80–90.

8. <http://dim.web.cern.ch/dim/>

9. Gaspar C., Dönszelmann M., Charpentier Ph. DIM, a portable, light weight package for information publishing, data transfer and inter-process communication. Computer Physics Communications, Volume 140, Issues 1–2, 15 October 2001, Pages 102–109.

Automation of installation for tritium content impurity purification of gaseous medium of glove boxes and gaseous supply pipelines

N. E. Gurin, A. D. Tumkin, O. P. Vikhlyantsev, S. V. Fil'chagin,
A. V. Kuryakin, R. K. Musyaev, E. V. Buryak

Russian Federal Nuclear Center – All-Russia Research Institute
of Experimental Physics (RFNC VNIIEF), Sarov,
Nizhni Novgorod region, Russia,
otd4@expd.vniief.ru

Production and scientific activity, related to tritium application, requires ensuring the personnel safety. To reduce tritium density and tritium content impurities up to safe values, gas purification installations are used.

The paper describes a structure of the automated control system of the gas purification installation, which represents a distributed network, comprising a computer, a set of autonomous field-bus modules, interconnected through RS-485 interface and software

СЕКЦИЯ 5

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТРИТИЯ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ,
БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ,
БЕЗОПАСНОСТЬ**

УДК 621.039.73

Тритиевые проблемы при эксплуатации ядерных энергетических установок

Э. П. Магомедбеков, И. Л. Растунова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия
eldar@muctr.ru

В последние годы в связи с планами ГК «Росатом» по строительству АЭС за рубежом проблема образования трития в реакторных установках различного типа и его возможного поступления в окружающую среду становится все более и более актуальной. В статье представлен анализ литературных данных и собственных исследований, посвященных проблемам образования трития на ядерных энергетических установках различного типа, способам его извлечения и хранения. Представлена универсальная концепция комплексной технологии обращения с тритийсодержащими отходами, способы извлечения трития из газовых и водных потоков, методы иммобилизации тритийсодержащих РАО. На основе проведенного анализа предложена концепция извлечения трития из тяжеловодного теплоносителя методом ректификации воды с последующим долговременным хранением тритиевого концентрата в виде DTO. Основными преимуществами данной концепции является безопасность процессов очистки и хранения тритийсодержащей тяжелой воды.

Введение

В последние годы в связи с планами ГК «Росатом» по строительству атомных электростанций (АЭС) за рубежом проблема образования трития в реакторных установках различного типа и его возможного поступления в окружающую среду становится все более и более актуальной.

Выделение проблемы трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлено его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что, являясь радиоактивным изотопом водорода, он в составе практически любых водородсодержащих веществ мо-

жет поступать в окружающую среду и организм человека. Вследствие своей генетической значимости, тритий отнесен к основным дозообразующим радионуклидам, его вклад в суммарную эффективную дозу облучения населения оценивается на уровне нескольких процентов. В связи с этим проводится мониторинг его содержания в водных ресурсах, атмосфере и биологических объектах на территориях стран, эксплуатирующих ядерные установки, уже введен или вводится контроль содержания трития в выбросах 99 % АЭС европейских стран.

При распаде тритий (^3H , Т) испускает мягкие β -частицы ($E_{\text{макс}} = 18,6$ кэВ; $E_{\text{сред}} = 5,71$ кэВ; его период полураспада $\tau_{1/2} = 12,32$ года; удельная активность $356,3$ ТБк/г); он образует стабильный изотоп ^3He , при этом удельное тепловыделение составляет порядка $0,312$ Вт/г. Средний свободный пробег β -частиц в воздухе равен $4,6$ мм, в воде $0,9$ мкм, в тканях организма человека $0,6$ мкм [1–3]. Это означает, что тритий не представляет опасности, когда находится во внешней среде, однако при вдыхании, пероральном поступлении с пищей и водой, либо при проникновении через кожу он представляет опасность за счет внутреннего воздействия излучения. Скорость подкожного проникновения тритий-содержащей воды составляет $(1 \pm 0,3) \cdot 10^4$ Бк/(см 2 ·мин), что значительно выше скорости поглощения газообразного трития, равной $2,7 \pm 0,6$ Бк/(см 2 ·мин) [4]. В связи с этим, наибольшую опасность представляет тритий, входящий в состав воды, так как за счет водородных связей он может обмениваться с водородом воды и клеточных соединений организма, может быть усвоен молекулами ДНК и за счет внутреннего облучения повредить генетический аппарат клеток, провоцируя онкологические и некоторые другие заболевания [1–2, 4, 5]. Вследствие подвижности трития в виде НТО и значительного периода его полураспада, радионуклид при попадании в окружающую среду может мигрировать и распространяться на территориях, находящихся на значительном удалении от источника его поступления. Поэтому в странах, имеющих ядерные объекты, проводится обязательный мониторинг содержания трития в атмосфере, гидросфере и биологических объектах [2, 6–8].

Тритий бывает естественного и техногенного происхождения. При этом вклад различных источников поступления трития в его общее количество на Земле неодинаков (см. рис. 1).

В природе тритий образуется в верхних слоях атмосферы в результате взаимодействия космического излучения с ядрами кислорода и азота в количестве порядка $7,4 \cdot 10^4$ ТБк/год [2]. Возникающие при этом атомы трития образуют молекулы НТ, которые за счет реакции радиационного окисления и изотопного обмена переходят в НТО и в виде осадков попадают на поверхность земли, распределяясь между гидро-, страто- и литосферами [10]. С учетом распада, равновесное содержание трития оценивается в пределах от $1,2 \cdot 10^6$ до $4,5 \cdot 10^6$ ТБк, что при его удельной активности $0,96 \cdot 10^4$ Ки/г соответствует общему содержанию радионуклида $3,5$ – $12,5$ кг [1, 2, 8–11].

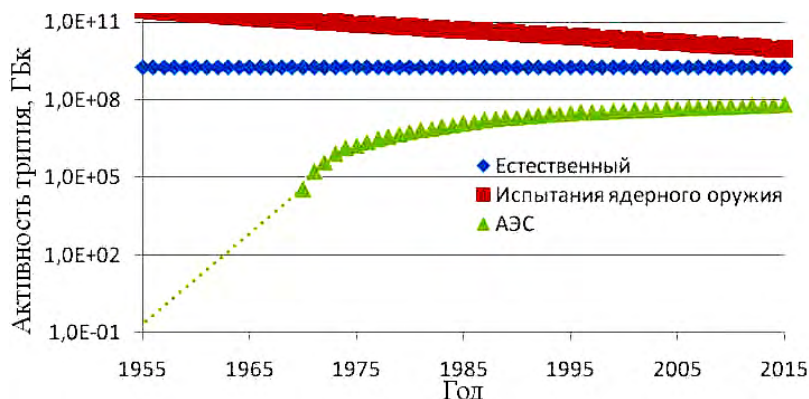


Рис. 1. Сравнение активности фонового и техногенного трития [9]

К техногенным источникам образования трития относят ядерные установки гражданского и военного назначения. По данным Агентства по ядерной энергии Организации экономического развития и сотрудничества, в развитых странах в начале 80-х годов XX века ежегодное количество выбросов трития гражданских ядерных энергетических и перерабатывающих установок достигало или несколько превышало данное значение, а основной причиной повышения содержания трития в окружающей среде стала оборонная деятельность. Так, за счет наземных испытаний ядерного оружия в 1954–1962 гг. поступление трития в окружающую среду существенно возросло и к началу 1970 г. составляло по данным различных источников от $1,6 \cdot 10^8$ до $2,4 \cdot 10^8$ ГБк, причем практически все это количество приходилось на северное полушарие [1, 2, 8, 10]. Другим источником являлись предприятия по производству ядерного оружия, за счет которых на пике холодной войны в 70-х и 80-х годах XX века ежегодные выбросы трития составляли до $2,8 \cdot 10^6$ ГБк [2]. После окончания «гонки вооружений» и прекращения наземных ядерных испытаний к 2007 г. содержание трития в окружающей среде сократилось примерно в 16 раз за счет естественного распада радионуклида [1–2, 8, 10]. Из рис. 1 видно, что, наряду со снижением уровня тритиевого загрязнения за счет испытаний ядерного оружия, наблюдается рост его поступления за счет атомных электростанций (АЭС).

В работе [11] приводятся результаты моделирования изменения содержания трития в окружающей среде к 2050 году с учетом увеличения мощности АЭС по оптимистическому, пессимистическому и усредненному сценариям (см. рис. 2).

Исходя из представленных на рис. 2 данных, авторы делают заключение о том, что к 2050 году глобальное содержание трития в окружающей среде может увеличиться примерно в 6 раз. При этом, если современный средний уровень трития в воде составляет 10–20 Бк/л, а годовая доза от такой воды оценивается на уровне примерно $0,3 \cdot 10^{-3}$ мЗв/год, то к 2050 году доза достигнет $2 \cdot 10^{-3}$ мЗв/год [11].

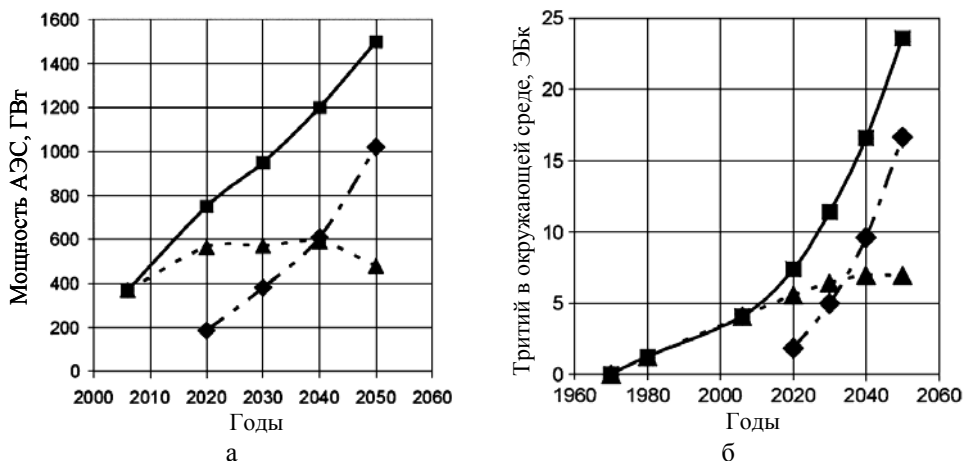


Рис. 2. Прогноз роста мощности АЭС (а) и накопления трития в окружающей среде (б) [11]

Таким образом, следует отметить, что, хотя вклад АЭС в общее содержание радионуклида в атмосфере примерно на 2 порядка меньше, чем за счет остальных источников (рис. 1), проблемы обращения с тритием для ядерных установок являются актуальными.

Образование трития на ядерных энергетических установках

В настоящее время основными источниками поступления техногенного трития в окружающую среду являются ядерные реакторы и заводы по переработке облученного ядерного топлива.

На рис. 3 представлены значения уровней концентраций трития на различных объектах ядерной индустрии и в окружающей среде по данным Департамента энергетики США (U.S. Department of Energy) на 2008 г. [12] Из рисунка видно, что концентрации трития в тяжеловодных реакторах на несколько порядков выше, чем в легководных. При этом следует отметить, что для американских тяжеловодных установок характерный уровень трития в десятки раз ниже, чем для канадских. Количество выбросов трития зависит от типа реактора, его параметров, мощности и т. п. В табл. 1 представлены значения суммарных газовых и жидких сбросов трития в виде НТО (по данным United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR)) для различных типов АЭС [2]. Из таблицы видно, что наибольшее выделение трития происходит на тяжеловодных реакторных установках. Следует отметить, что установленные нормативные пределы в Канаде на несколько порядков выше норм для стран Европы. При этом установленные предельные значения выбросов НТО существенно превышают приведенные в табл. 1. Так, в Германии установленный предел выбросов трития составляет 70 ТБк/год на каждый

ядерный объект, а для реактора Брюс в Канаде – 826000 ТБк/год [2]. Следовательно, установленные предельные значения фактически не ограничивают количество трития, сбрасываемого в окружающую среду при нормальной работе реакторов, т. к. в десятки, а в Канаде и в тысячи раз превышают реальные выбросы.

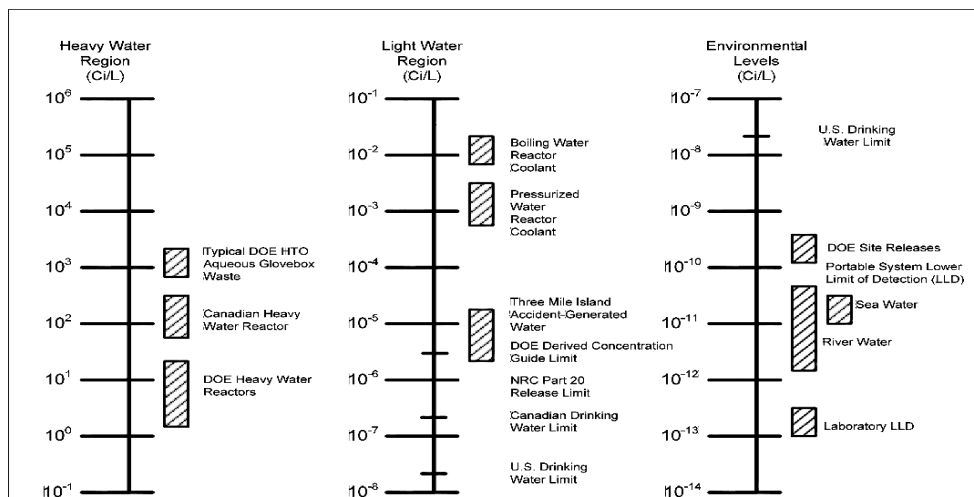


Рис. 3. Сравнение уровней концентрации трития в воде на объектах ядерной индустрии и окружающей среде [12]

Значительное превышение количества образующегося трития в тяжеловодных реакторах обусловлено прохождением в замедлителе и теплоносителе реакции радиационного захвата нейтрона дейтроном $D(n, \gamma)T$. Кроме того, если из замедлителя не удаляется радиогенный ${}^3\text{He}$, который в свою очередь является продуктом распада трития, то его реакция ${}^3\text{He}(n, p)t$ с нейтронами любых энергий будет воспроизводить тритий. Другие реакции, характерные для реакторов всех типов (тройное деление, ${}^{14}\text{N}(n, t){}^{12}\text{C}$ и др.), вносят существенно меньший вклад. [1, 10, 13]. В других типах реакторов в качестве охлаждающего агента используются различные материалы, например, в реакторах с водой под давлением и реакторах с кипящей водой используется обычная вода, а в усовершенствованных реакторах с газовым охлаждением используется CO_2 и графит в качестве охладителя и замедлителя соответственно. В данных типах реакторов тритий формируется по большей части как продукт деления третьего порядка; т. е. он образуется из U-235 и Pu-239, когда они подвергаются делению.

За счет постоянного облучения нейтронами в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов происходит увеличения содержания трития в течение работы реактора до достижения равновесных значений. До внедрения систем детритизации сдерживание роста концентрации трития в тяжеловодных реакторах происходило двумя путями – за счет естественного распада трития и компенсации потерь теплоносителя и замедлителя тяжелой водой, полученной из природного сырья и практически не содержащей трития. Это приводило к увеличению выбросов трития. В качестве примера на рис. 4 пред-

ставлена динамика роста тритиевых выбросов для реакторов CANDU-6 в течение первых 12 лет эксплуатации [2].

Таблица 1

Газообразные и жидкие выбросы и сбросы трития в виде НТО
для различных типов реакторов [2]

Тип реактора	Выбросы в 1985 г. (данные UNSCEAR за 1993 г.), ТБк/год	Тип реактора	Выбросы в 1997 г. (данные UNSCEAR за 2000 г.), ТБк/год
Реактор на тяжелой воде (HWR) (АЭС Брюс, блоки 1–4, Канада)	600	Реактор на тяжелой воде (HWR) (АЭС Брюс, блоки 1–4, Канада)	600
Реактор с водой под давлением (PWR) (АЭС Дьябло-Каньон, США)	17	Реактор с водой под давлением (PWR) (АЭС Дьябло-Каньон, блоки 1 и 2, США)	55
Усовершенствованный реактор с газовым охлаждением (AGR) (АЭС Хинкли-Поинт, очередь В, Великобритания)	12	Усовершенствованный реактор с газовым охлаждением (AGR) (АЭС Хинкли-Поинт, очередь В, Великобритания)	18,7
Реактор с кипящей водой (BWR) (АЭС Вюргассен, Германия)	2	Реактор с кипящей водой (BWR) (АЭС Филиппсбург, Германия)	1,6

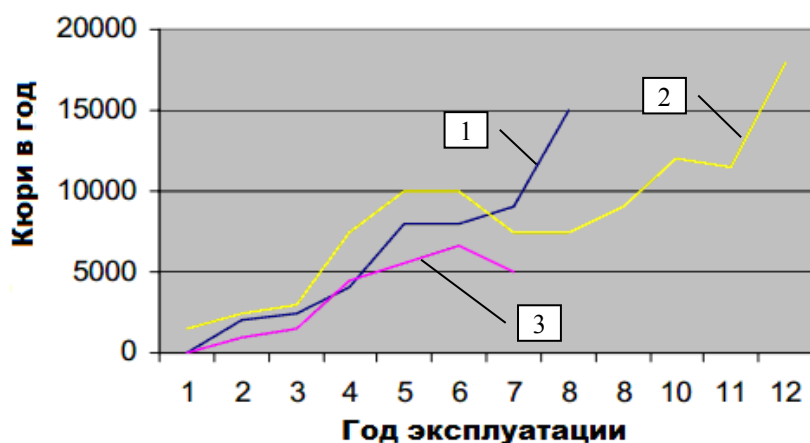


Рис. 4. Темпы роста выбросов трития для реакторов CANDU-6 [2]:

1 – Pt Lepreau; 2 – Wolsong-1; 3 – Gentilly-2

За счет большого количества тяжелой воды в реакторе CANDU и выведения трития только за счет его распада и компенсации потерь, время накопления трития до равновесного значения в теплоносителе по расчетам составляло около 30 лет [2]. В ряде работ приводятся расчетные значения равновесного содержания трития в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов без систем детритизации. Так, в работе [14] при начальной скорости роста содержания трития в замедлителе CANDU на уровне 4–5 Ки/кг в год его стационарная концентрация оценивается на уровне 95 Ки/кг. В работе [15] также для реактора CANDU приводятся значения стационарных концентраций трития в замедлителе 3100 ГБк/кг и теплоносителе 75 ГБк/кг, что соответствует 84 и 2 Ки/кг соответственно. Румынские специалисты также отмечали, что за 10 лет эксплуатации реактора типа CANDU-6 концентрация трития достигла 36 Ки/кг, а при средней скорости накопления $\sim 3,7$ Ки/кг в год к 15 годам эксплуатации она возрастет до 54 Ки/кг [16]. По данным корейских специалистов, за 20 лет эксплуатации реактора CANDU-6 (Wolsong Unit-1) уровень трития в замедлителе достиг 2,22 ТБк/кг (60 Ки/кг), что согласуется с приведенными выше данными [17, 18]. Рост концентрации трития при работе тяжеловодных реакторов других типов отмечался также в работах [19, 20].

Постоянный рост объема накопленного трития приводит к постепенному увеличению количества выбросов и сбросов трития, что влечет за собой увеличение воздействия ионизирующего излучения на персонал и население посредством перорального и ингаляционного поступления в организм тритиевой воды. Для снижения техногенного воздействия трития на окружающую среду допустимые нормы его поступления изменялись по мере развития науки и техники с учетом международных рекомендаций.

Нормирование техногенного трития

Отношение к тритию с точки зрения его опасности на протяжении развития ядерной отрасли было неоднозначным. Так, считалось, что тритий является «слабым» радионуклидом, поскольку обладает крайне низкой энергией частиц распада, вследствие чего для него устанавливались низкие значения дозового коэффициента [2]. В качестве примера интересны данные по изменению допустимых норм по тритию в СССР и в России, которые изменялись как в сторону ужесточения, так и ослабления за период с середины XX века до последнего времени, приведенные в табл. 2.

Из таблицы видно, что за 50 лет допустимые концентрации трития существенно различались, причем не всегда в сторону ужесточения нормативных значений. Для сбросных тритийсодержащих вод установленный в России уровень вмешательства в настоящее время составляет 7600 Бк/л [22]. Следует отметить, что уровень вмешательства различается в странах мира. Так, в Канаде нормативные показатели близки к российским – концентрация трития в виде воды в жидких промышленных отходах не должна превышать 7000 Бк/л; однако в США, согласно рекомендациям Американского агентства по охране

окружающей среды (EPA US), установленный предел на порядок ниже – 740 Бк/л, а нормы Евросоюза предусматривают еще более жесткие требования – не более 100 Бк/л [2]. При этом для строящегося во Франции Международного экспериментального термоядерного реактора ITER установленные нормы по тритию для сбросных вод составляют 7400 Бк/л [23]. Таким образом, из вышеизложенного видно, что наиболее жесткие требования к уровню содержания трития предъявляются именно к тритийсодержащей воде (НТО или DTO) как в жидком состоянии, так и в виде пара. При этом следует отметить, что уровень требований к радиационной безопасности обслуживающего персонала и к сбросам в окружающую среду в последнее время повышается и требует совершенствования методов обращения с тритием.

Таблица 2

Эволюция нормирования трития (цит. по [21])

Нормы радиационной безопасности НРБ		Персонал, Бк/кг		Население, Бк/кг			
		Допустимая средне-годовая объемная активность	Предел годового поступления	Допустимая средне-годовая объемная активность	Предел годового поступления, воздух	Вода питьевая	Предел годового поступления. Продукты питания
НРБ-333-60		$7,4 \cdot 10^2$	$1,85 \cdot 10^9$	7,0	$1,9 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^7$
НРБ-76		$1,8 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^8$	11,0	$4,4 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^7$
НРБ-76/87		$3,7 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^8$	5,9	$7,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^8$
НРБ-96	НТО пар газ	$4,4 \cdot 10^5$ $4,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$ $1,1 \cdot 10^{13}$	$7,6 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^7$
НРБ-99	НТО пар газ	$4,4 \cdot 10^5$ $4,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$ $1,1 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$
НРБ-99/2009	НТО пар газ	$4,4 \cdot 10^5$ $4,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$ $1,1 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$

Для выполнения нормативных требований на ядерных объектах необходимо предусматривать системы очистки газовых и жидких потоков от трития, в результате чего происходит образование жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) радиоактивных отходов (РАО). Вопрос обращения с тритийсодержащими отходами заслуживает отдельного внимания.

Основные принципы обращения с радиоактивными отходами, разрабатываемые на международном уровне, сформулированы в документах Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) и включают в себя следующие пункты: охрана здоровья людей; охрана окружающей среды; обеспечение безопасности за пределами национальных границ; защита будущих поколений; предотвращение необоснованного бремени на будущие поколения; наличие национальной правовой структуры; контроль образования радиоактивных отходов; взаимосвязь между этапами обращения с радиоактивными отходами; безопасность установок для обращения с РАО на протяжении

всего срока их службы. Руководствуясь данными принципами, способы обращения с конкретными РАО должны включать в себя их кондиционирование, т. е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хранения РАО (периода, необходимого для уменьшения активности до уровня естественного фона); минимизацию объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальную простоту, надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [8, 24].

В России политика обращения с РАО закреплена Федеральным законом «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» [25], Постановлениями Правительства и рядом подзаконных актов, норм и правил [22, 26, 27]. Принятие Федерального закона позволило разработать долгосрочные системные решения, направленные на создание в России современной системы обращения с радиоактивными отходами. Одним из наиболее значимых решений является создание единой государственной системы обращения с РАО (ЕГС РАО) с целью разработки нормативной базы и обеспечения экологической, социальной, финансовой и международной приемлемости российской практики обращения с РАО. В рамках ее реализации в 2012 году была создана новая организация – ФГУП «Национальный оператор по обращению с РАО», являющееся ключевым элементом системы, которая должна обеспечивать организацию работ по всему жизненному циклу пунктов захоронения РАО [28].

В рамках совершенствования системы обращения с радиоактивными отходами ранее существовавшая классификация радионуклидов по активности, предполагавшая три основных класса – низкоактивные (НАО), среднеактивные (САО) и высокоактивные (ВАО), была дополнена еще одной категорией – очень низкоактивных отходов (ОНАО). Совершенствование подходов к категорированию РАО отражено в Постановлении Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069 [27], где было введено понятие «удаляемые радиоактивные отходы» и их деление на 6 классов, основанное на технологических особенностях обращения с ними. Исходя из данного документа, удаляемые РАО подлежат переработке и захоронению в соответствии с критериями приемлемости, установленными федеральными нормами и правилами, регулирующими обращение с РАО [27, 29]. Первые 4 класса включают в себя твердые и отвержденные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), к пятому относят ЖРО, а к шестому – РАО, образующиеся при добыче и переработке урановых руд, а также при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов. Для тритийсодержащих удаляемых ЖРО, отнесенных к 5 классу, устанавливается принадлежность к среднеактивным РАО при активности от 10^4 до 10^8 кБк/кг и к низкоактивным – до 10^4 кБк/кг. Tritийсодержащие отвержденные ЖРО в зависимости от их активности относят к высокоактивным 1 или 2 классов (более 10^{11} кБк/кг), к среднеактивным 2 и 3 классов (10^8 – 10^{11} кБк/кг), к низко-

активным 3 и 4 классов ($10^7 - 10^8$ кБк/кг). Также следует отметить, что в данном документе в 4 классе РАО вводится дополнительный вид отходов – очень низкоактивные РАО, к которым относятся, в частности, отвержденные тритий-содержащие РАО с активностью до 10^7 кБк/кг [27].

На основании [27] в 2013 г. были внесены изменения в «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)» [26], где категорирование отходов прописано отдельно для ЖРО и ТРО (см. табл. 3). Этот подход принципиально отличается от предыдущей редакции [30], которая устанавливала единые пороговые значения концентраций радионуклидов в НАО, САО и ВАО для жидких и твердых РАО.

Таблица 3

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов [26]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	Бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	Альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Твердые отходы				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10^1 до 10^2
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие отходы				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Отдельно стоит остановиться на категорировании тритийсодержащих отходов, которые впервые были вынесены в отдельную группу в редакции ОСПОРБ 99/2010 [30]. Для тритийсодержащих отходов были установлены отдельные граничные значения удельной активности, причем, на 3–4 порядка выше, чем для прочих бета-активных излучателей (НАО – от 10^6 до 10^7 кБк/кг; САО – от 10^7 до 10^{11} кБк/кг; ВАО – более 10^{11} кБк/кг) [30]. При этом следует отметить, что уровень вмешательства (7,6 кБк/кг) [22] и нижняя граница НАО отличались более, чем на 5 порядков величин, образуя зону некатегорируемых тритийсодержащих веществ, которые, с одной стороны, не попадали под систему обращения с РАО, а с другой – не могли сбрасываться в окружающую среду. Введение новой нормативной базы по категорированию ЖРО позволило разрешить данное противоречие путем отнесением к РАО тритийсодержащих жидких отходов с любой удельной активностью трития, превышающей уровень вмешательства [26].

В большинстве стран мира концепция снижения воздействия техногенного трития на окружающую среду включает в себя использование систем детритизации водных и газовых потоков с последующим безопасным хранением или захоронением тритийсодержащих отходов. В настоящее время наиболее остро проблема обращения с РАО вообще и с тритийсодержащими водными отходами в частности стоит перед Японией, где в результате аварии на АЭС «Фукусима-дайти» в марте 2011 года, сопровождавшейся разрушением активной зоны реактора, произошел выброс радионуклидов в окружающую среду. По данным МАГАТЭ, наряду с ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{85}Kr и ^{133}Xe и др. в выбросах присутствовал также тритий, который вместе с другими радионуклидами поступил в атмосферу, почву и воду. Попадание радионуклидов в морскую воду было обусловлено как прямыми выбросами, так и сбросами с технологической площадки [31]. Образование радиоактивных отходов на Фукусиме происходит до сегодняшнего дня. По данным [31], для охлаждения остатков ядерного топлива через реакторы энергоблоков 1–3 циркулировало примерно 400 м^3 воды в сутки, которая смешивалась с проникающими в здания подземными водами. В результате этого в зданиях происходило накопление около $800 \text{ м}^3/\text{сутки}$ загрязненной воды, половина из которой оставалась в циркулирующем охлаждающем контуре, а оставшаяся вода направлялась в баки для хранения загрязненной радионуклидами воды (см. рис. 5) [31, 32]. Предварительно вода подвергалась дистилляционной и фильтрационной очистке от радионуклидов, «кроме трития, который невозможно удалить», как прозвучало в докладе в МАГАТЭ г-на Юкии Аmano, Генерального директора АЭС «Фукусима-дайти» [31].



Рис. 5. Хранилища тритийсодержащей воды на АЭС «Фукусима-1»:
а – аэроснимок: Asahi Shimbun [33]; б – вид резервуаров [34]

Это привело к тому, что на площадке АЭС к 2017 году было накоплено около 900 тысяч м^3 воды с концентрацией трития на уровне $4 \cdot 10^6 \text{ Бк/кг}$ [32],

а 25 марта 2019 года оператор АЭС «Фукусима-1» Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO), сообщил, что объем прошедшей очистку радиоактивной воды превысил 1 миллион м³. По словам представителя TEPCO, «...На АЭС не осталось места для новых цистерн, поэтому хранение воды стало проблематичным» (цит по [33]). При этом прогнозируется, что при дальнейшем сохранении политики сбора и хранения таких ЖРО, к концу 2020 г. их объем составит уже 1,37 миллионов м³ воды [34]. В настоящее время рассматриваются различные варианты решения проблемы накопленных отходов, одним из которых является их непосредственный сброс в океан [33, 34]. Вторым вариантом, отвечающим принципам МАГАТЭ по обращению с РАО, но влекущим за собой значительные экономические затраты, является переработка ЖРО для снижения содержания в них трития до уровня, соответствующего сбросным нормам, с последующим сбросом очищенной воды в окружающую среду. Поиск наиболее экономичных и технологичных методов детритизации больших объемов низкоактивной воды проводится в ряде стран мира.

Методы обращения с тритием

В большинстве стран мира концепция обращения с тритийсодержащими водными отходами предполагает минимизацию объемов ЖРО с последующим переводом тритийсодержащих отходов в твердую фазу для захоронения или долговременного хранения. Так, например, в Канаде и США предпочтение отдается первому варианту [2, 12], а, например, во Франции рассматривается вариант промежуточного хранения НТО в течение 50 лет с последующим захоронением отходов [35]. В случае образования больших технологических потоков тритийсодержащей воды проводится их детритизация для возврата в технологический цикл или сброса в окружающую среду. Образующийся при этом концентрат с повышенным содержанием трития может рассматриваться как ЖРО и передаваться на хранение и захоронение в соответствии с принятой в стране концепцией [1, 2, 10]. При этом следует отметить, что применявшийся до недавнего времени способ разбавления очень низкоактивных тритийсодержащих водных отходов и потоков до сбросных норм с последующим сбросом в окружающую среду в настоящее время запрещен в большинстве стран мира, в том числе и в России [26].

В работе [36] предложена универсальная принципиальная схема комплексной технологии обращения с тритийсодержащими потоками (рис. 6).

Для улавливания трития из газовых потоков и воздуха используются различные физические и физико-химические методы, в зависимости от того, в какой химической форме он находится. Для улавливания трития в виде молекулярного водорода из небольших газовых потоков используются в основном сорбционные методы с использованием геттеров, а также мембранные с использованием мембран на основе палладия или его сплавов [37–39].

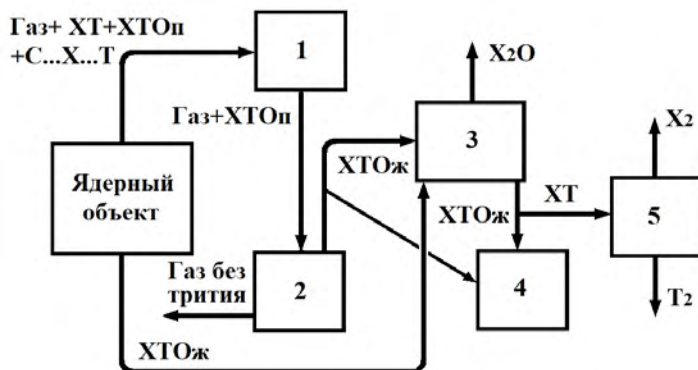


Рис. 6. Принципиальная схема процесса детритизации жидких и газовых потоков (X – протий или дейтерий) [36]: 1 – блок каталитического окисления; 2 – блок осушки; 3 – блок концентрирования тритийсодержащих ЖРО; 4 – блок долговременного хранения тритийсодержащих ЖРО; 5 – блок разделения

Газовые потоки, образующиеся на ядерных объектах, могут содержать тритий, находящийся в форме воды, водорода или органических соединений. В связи с этим первоначально газовые потоки направляются в блок 1, где происходит каталитическое окисление водорода и органических соединений до воды. Этот процесс обычно состоит из двух стадий – низкотемпературной (до 200 °C), где происходит окисление водорода, и высокотемпературной (400–500 °C) для окисления органических соединений. Выходящий из блока 1 газ попадает в узел осушки 2, откуда очищенный от паров тритированной воды газ может возвращаться в технологический цикл или сбрасываться в окружающую среду. Обычно осушка газов проводится методом адсорбции паров воды на цеолитах. Собранная в блоке 2 вода может направляться в блок 4 на долговременное хранение или в блок 3 на дальнейшую переработку с целью концентрирования трития и сокращения объемов тритийсодержащих отходов. При рассмотрении вопроса о долговременном хранении тритиевого концентрата в виде жидкой воды следует учитывать, что в результате реакции авторадииолиза воды образуются газообразные гелий-3, кислород и водород, следствием чего будет увеличение давления в закрытой емкости хранения [40]. По данным работы [41], полученным с использованием НТО с концентрацией трития 1800 Ки/л, рассчитанные константы скорости образования водорода и кислорода при авторадииолизе воды были равны $1,44 \cdot 10^{-5}$ моль H_2 /(л·с) и $6,87 \cdot 10^{-6}$ моль O_2 /(л·с), а выход водорода и кислорода в реакции составил $0,51 \pm 0,05$ молекулы H_2 /100 эВ и $0,24 \pm 0,02$ молекулы O_2 /100 эВ. Поскольку 1 г (0,05 моль) НТО соответствует активности трития 1500 Ки, то следует признать, что даже при высоких концентрациях радионуклида авторадииолиз не будет приводить к значительному росту давления в емкости хранения даже с учетом образования гелия-3, не рассматриваемого в работе [41]. На основании этого можно сделать заключение о возможности рассматривать длительное хранение тритиевого концентрата в виде воды как безопасный способ обращения с ним.

В ряде случаев для улавливания тритийсодержащего водорода предлагается его каталитическое окисление с последующей очисткой газа от паров тритийсодержащей воды [36, 42–44]. Очистка воздуха от паров тритийсодержащей воды проводится либо путем сорбции их на цеолитах [36, 45, 46], либо в отмывочных колоннах методом фазового изотопного обмена воды [36, 47, 48]. Следует отметить, что технология удаления тритированных паров из газовых потоков в скрубберной колонне, заполненной высокоэффективной насадкой, разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева, позволила снизить количество вторичных отходов по сравнению с сорбционными методами и была включена в проект ITER [48].

Для предотвращения роста концентрации трития на тяжеловодных реакторах создаются установки детритизации, которые работают, например, в Канаде, Корее, Румынии и т. д. [2, 6, 16–18, 49–50]. Что касается России, то здесь использование системы детритизации запроектировано только для исследовательского реактора ПИК [20, 51].

Изотопная очистка тяжелой воды может производиться как «на месте», так и на отдельных предприятиях. Это реализовано, например, в Канаде, где перерабатывающие установки, расположенные в Дарлингтоне и Чок-Ривере, обслуживают все тяжеловодные АЭС страны. При этом возникает проблема транспортировки больших количеств радиоактивной тяжелой воды на значительные расстояния [2]. Следует отметить, что источниками тритийсодержащих отходов являются также бассейны выдержки на АЭС и установки детритизации [2, 7, 52]. При этом тритиевые выбросы установок снижения концентрации трития достаточно высоки, и, например, для установки детритизации в Дарлингтоне в 2005 году они составили 790 ТБк [2]. Таким образом, работа установок очистки от трития практически не приводит к сокращению загрязнения окружающей среды, а их основным назначением является поддержание некоторого установленного уровня концентрации трития в тяжеловодных реакторах, который обеспечивает их непрерывную работу при обеспечении объема его выбросов в регламентированных пределах. Так, например, для реакторов типа CANDU допустимым считается поддержание уровня концентрации трития в замедлителе на уровне 10 Ки/кг, а в теплоносителе – 2–3 Ки/кг [14–17]. Одновременно с этим для некоторых тяжеловодных реакторов планируется довести очистку замедлителя до уровня 3–5 Ки/кг трития [14, 18, 52].

Наиболее перспективной технологией очистки тяжелой и легкой воды от трития в ряде стран мира считается химический изотопный обмен между жидкой водой и водородом (ХИО) с использованием гидрофобных катализаторов [1, 6, 10, 13, 15, 36, 42, 51–54]. В настоящее время реализован однотемпературный вариант технологии. На рис. 7 представлены принципиальные схемы детритизации легководных и тяжеловодных потоков с использованием метода ХИО водорода с водой.

Схема глубокой очистки (рис. 7,а) используется для детритизации открытого водного контура, например, сбросных потоков на заводах по переработке ОЯТ или потока воды, выводимого из первого контура АЭС. При этом водный поток подается в установку ХИО, из которой выводится два потока – поток, очищенный от трития до уровня вмешательства, который может сбрасываться в окружающую среду и тритиевый концентрат, количество которого во много раз меньше по сравнению с потоком, подаваемым в установку.

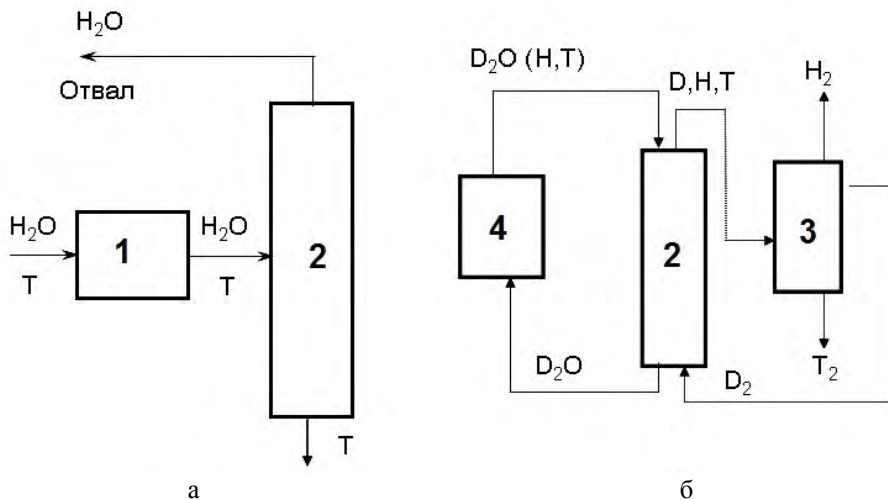


Рис. 7. Принципиальные схемы глубокой очистки легководных потоков (а) и изотопной очистки тяжеловодного теплоносителя (б): 1 – водный контур; 2 – колонна ХИО; 3 – колонна низкотемпературной ректификации водорода; 4 – тяжеловодный реактор [13]

Схема, представленная на рис. 7,б, предназначена для решения задачи комплексной очистки теплоносителя или замедлителя от образующихся в результате эксплуатации тяжеловодной реакторной установки протия и трития. Здесь в колонне ХИО происходит передача изотопов водорода из жидкой (очищаемой) фазы в газовую, а собственно процесс разделения изотопов проводится методом низкотемпературной ректификации водорода. Данная технология была реализована для изотопной очистки тяжеловодного замедлителя в Гренобле (Франция), а позже – в Дарлингтоне (Канада) для производства газообразного трития с концентрацией 98–99 % в количестве 1,7–2,5 кг/год [1].

К безусловным достоинствам системы вода-водород относится высокий коэффициент разделения (при $T = 328$ К для системы Н-Т $\alpha = 5,40$, а для D-Т $\alpha = 1,57$). Однако, вследствие гидрофобных свойств катализатора, колонны ХИО имеют небольшую пропускную способность (обычно линейная скорость водорода не превышает 30 см/с), при этом диаметр известных колонн ХИО обычно не более 100 мм. Типичные значения высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) для активных катализаторов в колоннах диаметром до 10 см при температурах 333–345 К лежат в диапазоне 20–30 см [10, 12, 51]. При этом значения ВЭТС очень сильно зависят как от активности катализатора, так и от диаметра колонны, а также от величины и соотношения потоков. По данным [55], в колоннах диаметром от 20 до 100 мм в зависимости от условий значения ВЭТС изменялись в диапазоне от 10 до 50 см. Следует отметить, что для снижения энергозатрат на электролитическое разложение воды, а также для уменьшения проблем, связанных с радиационной устойчивостью электролита, часто процесс ХИО водорода с водой используют без нижнего узла обращения потоков в сочетании с низкотемпературной ректификацией водорода. При этом колонна изотопного обмена служит только для

перевода трития из жидкой фазы в водород (НТ или ДТ), который для дальнейшего концентрирования дейтерия или трития направляется в блок низкотемпературной ректификации [16, 49, 53]. Такого типа установки депротизации и детритизации реализованы в Канаде, Франции, США и т. д. В России возможность использования такой схемы была предложена для системы изотопной очистки для реактора ПИК в ПИЯФ (Гатчина), однако целиком схема не была пущена в эксплуатацию. В настоящее время там работает только установка ХИО, которая находится в опытно-промышленной эксплуатации с 1995 г. и используется для кондиционирования тяжелой воды из тяжеловодных отходов [20, 51].

Еще одной проблемой метода ХИО водорода с водой является ее верхний узел обращения потоков, где необходимо безопасно и количественно осуществлять конверсию водорода в воду. При этом следует отметить, что пламенные горелки для окисления водорода кислородом являются ненадежными и взрывоопасными, что затрудняет их использование, особенно в случае осуществления процесса детритизации. В литературе имеются данные о разработке каталитических конверторов на основе как гидрофильных, так и гидрофобных катализаторов [43, 56–58]. Возможность применения таких конверторов описана в некоторых работах [57, 58], однако в большинстве случаев реализуется схема процесса ХИО со сбросом очищенного водорода в окружающую среду [44, 52–53]. В России, в опытно-промышленной установке «ЭВИО» а ПИЯФ (Гатчина) также реализован процесс ХИО водорода со сбросом водорода в окружающую среду [51].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных разработке и использованию метода химического изотопного обмена водорода с водой, необходимо отметить, что он является крайне взрыво- и пожароопасным, что в сочетании с наличием трития в установке создает дополнительные проблемы обеспечения радиационной безопасности. Кроме того, сложности реализации процесса в России также обусловлены отсутствием надежных литературных данных об использовании электролизеров отечественного производства в условиях высоких концентраций трития, а также отсутствием опыта в промышленном или опытно-промышленном масштабе разрабатываемых в стране каталитических конверторов водорода.

В связи с этим для решения задачи детритизации тяжелой воды представляет интерес метод ректификации воды под вакуумом, который несмотря на малые значения коэффициента разделения (при $T = 333 \text{ K}$ $\alpha_{\text{Н-Т}} = 1,056$, $\alpha_{\text{Д-Т}} = 1,010$), характеризуется следующими важными преимуществами – пожаро- и взрывобезопасностью процесса, простотой создания противотока и обращения потоков, осуществляемого путем испарения и конденсации, а также неагрессивностью рабочих веществ и умеренными энергозатратами. В рамках выполнения работ по совершенствованию технологии ректификации воды для решения задач депротизации и детритизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк» РХТУ им. Д. И. Менделеева проводилась разработка высокоэффективных контактных устройств для реализации процесса [59].

В ходе работ были изготовлены и испытаны образцы нерегулярной спирально-призматической насадки (СПН) с размерами элемента от 2 до 10 мм в колоннах диаметром 60 и 120 мм, характеристики которых – предельная пропускная способность ($L_{уд}^*$) и высоты теоретической ступени разделения (ВЭТС) представлены на рис. 8 [60].

Было получено, что $L_{уд}^*$ практически не зависит от диаметра колонны и линейно зависит от размера насадки. Зависимость ВЭТС от размера элемента насадки, полученная при $P=0,02$ МПа в колонне 120 мм, имеет вид $h=0,6514Z^{1,3325}$ и возрастает с увеличением диаметра пропорционально $(D_2/D_1)^{0,15}$. Необходимо отметить, что достигнутая в настоящей работе высокая организация потоков в колонне и, как следствие, низкое значение коэффициента масштабного перехода были получены за счет использования оригинальных методик заполнения колонны насадкой и режима пуска колонны, разработанных в РХТУ им. Д. И. Менделеева [60].

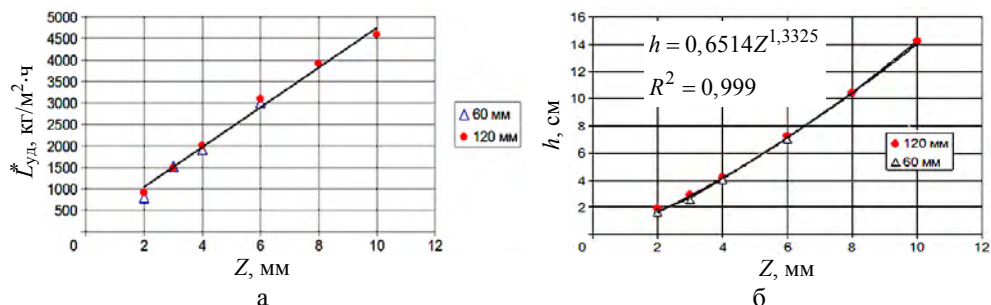


Рис. 8. Зависимость предельной пропускной способности (а) и ВЭТС (б) от размера элемента спирально-призматической насадки при давлении 0,2 атм

Для обеспечения большей производительности в РХТУ им. Д. И. Менделеева была разработана регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН) из нержавеющей стали [61]. На рис. 9 представлен внешний вид насадки и зависимости предельной пропускной способности.

Значения ВЭТС для РЛВН при давлении 0,2 атм для колонны диаметром 60, 120 и 250 мм составили $16 \pm 0,2$ мм; $18 \pm 0,2$ мм и $20 \pm 0,2$ мм. Следует отметить, что при сравнении отечественной насадки с всемирно известной насадкой Sulzer Mellapak 750 CY значения ВЭТС, полученные для РЛВН в оказались примерно в 2 раза выше. Однако при этом следует отметить, что поток по колонне с РЛВН, составлявший 80 % от предельной нагрузки, не только в 1,5 раза превышал, но и был недостижим для насадки Sulzer [61].

Также в РХТУ им. Д. И. Менделеева для реализации данного процесса предложена и апробирована схема рекуперации энергии с помощью теплового насоса на основе фреона R-134a, которая позволяет снизить удельные тепловые затраты более чем в 3 раза. Таким образом, создание новых высокоэффективных контактных устройств, обеспечивающих небольшие значения высоты

теоретической ступени разделения при высокой пропускной способности позволяют считать данный метод вполне конкурентоспособным для изотопной очистки тяжелой воды.

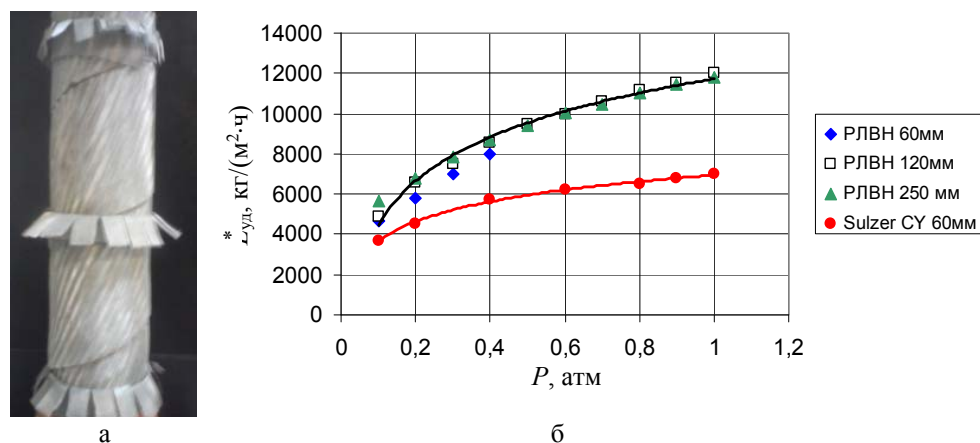


Рис. 9. Внешний вид (а) и зависимость предельной пропускной способности (б) от давления регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки

Отдельной проблемой является вопрос об утилизации дейтерий-тритиевого концентрата, получаемого в качестве побочного продукта при детритизации тяжелой воды, в виде водорода (DT) или воды (DTO) с высоким содержанием дейтерия. Поскольку, как отмечалось выше, DT и DTO нельзя относить к удаляемым ЖРО, то к ним неприменимы традиционные подходы перевода их в безопасную форму хранения путем отверждения с последующим захоронением в виде ТРО. В связи с этим существуют другие принципы обращения с дейтерий-тритиевыми концентратами. Так, в США и Канаде, в рамках существующих концепций обращения с тритием, переработка тритийсодержащих отходов считается целесообразной в том случае, если она может служить экономически оправданным способом получения «продуктового» трития (в виде T_2) с концентрацией не ниже 90 %. В остальных случаях рекомендуется его долговременное хранение, причем наиболее предпочтительным считается его хранение в виде тритида металла, а наименее предпочтительным – в виде воды, причем желательно также в виде твердых отходов [12].

Аналогичный подход предлагается применять и для обращения с тритийсодержащими отходами в ITER [23]. Хранение тритийсодержащего водорода в баллонах под давлением ограничивается протеканием реакции радиоактивного распада трития с образованием ^3He . За счет этого из двухатомной молекулы водорода (T_2 , HT или DT) образуются две одноатомные молекулы гелия, что в замкнутом объеме приводит к увеличению давления в пределе – до 2 раз.

При хранении тритированной воды в жидком состоянии происходит реакция авторадииолиза воды, приводящая к образованию газообразных ^3He , кислорода и водорода, в результате чего в закрытой емкости хранения тритийсодержащей воды происходит увеличение давления [1, 3, 40]. При этом следу-

ет отметить, что, поскольку 1 г (0,05 моль) НТО соответствует активности трития 1500 Ки, то даже при высоких концентрациях радионуклида большого роста давления в емкости хранения наблюдаться не будет.

Для хранения газообразного тритийсодержащего водорода в связанном состоянии предлагаются гидридообразующие металлы с высокой емкостью по водороду, такие как уран и титан, а также интерметаллические соединения на основе циркония [10, 12]. По нашему мнению, этот метод имеет ряд недостатков, основными из которых являются большой объем твердой фазы вследствие небольшой емкости по водороду (несколько процентов), невозможность полного извлечения (регенерации) трития, сложная конструкция контейнеров хранения и т. п.

Концепция обращения с тритием для тяжеловодных реакторов

На основании анализа литературных данных и собственных исследований нами была разработана концепция извлечения трития из тяжеловодного теплоносителя методом ректификации воды с последующим долговременным хранением тритиевого концентрата в виде DTO. В основу концепции был положен принцип безопасности использующихся технологических процессов. На рис. 10 представлена принципиальная схема каскада детритизации тяжелой воды, предназначенного для поддержания стационарной концентрации трития на уровне 5 Ки/кг путем выведения его избытка, образующегося со скоростью 220 кКи/год [62]. В качестве граничного условия было принято, что концентрация трития в D_2O , отправляемой на длительное хранение, составляет 1000 Ки/кг.

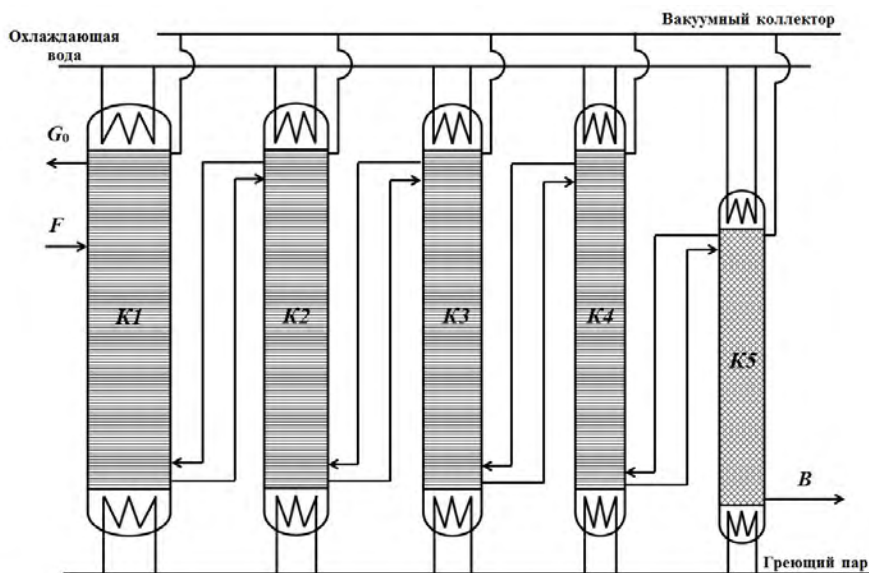


Рис. 10. Принципиальная схема каскада детритизации

Расчет каскада и оптимизация его параметров проводилась с использованием разработанной нами оригинальной математической модели, основанной на методе расчета «от ступени к ступени» и позволяющей учитывать параметры системы на каждой ступени, изменение удельной нагрузки при переходе от одной колонны к другой, характеристики контактных устройств, а также предусматривающей возможность их замены [62, 63]. В результате получен пятиступенчатый каскад с сокращением потоков, первая ступень которого имеет исчерпывающую и концентрирующую части, а остальные колонны работают в режиме концентрирования. Характеристики каскада представлены в табл. 4.

Таблица 4

Технические и эксплуатационные характеристики разделительного оборудования каскада детритизации

Колонна	<i>K1</i>	<i>K2</i>	<i>K3</i>	<i>K4</i>	<i>K5</i>
Контактное устройство	РЛВН	РЛВН	РЛВН	РЛВН	СПН 4×4×0,25мм
Поток воды, кг/ч	1367/1407 [†]	885	517	222	63,4
Диаметр колонны, см	50	40	31	20	20
ВЭТС, см	22,8	22,1	21,2	19,9	4,6
Давление вверх колонны, кПа	20	20	20	20	20
Температура вверх колонны, К	321	321	321	374	321
Давление вниз колонны, кПа	87,7	100	100	100	101
Температура вниз колонны, К	371	374	374	366	374,5
Концентрация трития вверх колонны, Ки/кг	4,42	7,44	14,61	32,56	76,86
Концентрация трития вниз колонны, Ки/кг	7,39	14,51	32,32	76,45	1002,62
Степень разделения	1,143/1,478 [†]	1,963	2,228	2,365	13,11
Число теоретических ступеней разделения	132	180	188	201	557
Высота колонны, м	30,1	39,8	39,9	40	25,84
Объем колонны, м ³	5,88	5,03	2,951	1,267	0,82
Суммарный объем каскада м ³	15,948				

[†] В исчерпывающей/концентрирующей части.

Образующийся на выходе из последней ступени каскада поток тяжелой воды с концентрацией дейтерия не менее 99,8 ат.% и трития порядка 1000 Ки/кг собирается в стандартные емкости хранения тяжелой воды и поступает на длительное хранение.

Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что обращение с тритийсодержащими водными отходами является важной проблемой для предприятий ядерной отрасли. При этом ректификация воды обоснованно может рассматриваться в качестве альтернативного метода для детритизации замедлителя тяжеловодного реактора с последующим долговременным хранением концентрата DTO в стандартных емкостях для хранения и транспортировки тяжелой воды. Дополнительным преимуществом данного подхода является тот факт, что в условиях отсутствия в России собственного производства тяжелой воды из природного сырья находящийся на длительном хранении дейтерий-тритиевый концентрат может являться резервом для аварийного подлива в реакторную установку или подвергаться последующему разложению для получения эквимольных смесей дейтерия и трития высокой концентрации методом низкотемпературной ректификации водорода.

Список литературы

1. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
2. Fairlie I. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities. Greenpeace. June 2007. 92 p.
3. Эванс Э. Тритий и его соединения / Пер с англ. И. Б. Бравермана, А. Д. Владова, Э. Б. Шиллер. – М.: Атомиздат. 1970. 312 с.
4. Богданов К. М. Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. М.: Энергоиздат, 1981. 136 с.
5. Кириллова Е. Л., Макарова Э. Б., Муксинова К. Н. Эффективность фармакологических препаратов в предупреждении отдаленных последствий радиации // IV Международный симпозиум «Урал атомный, Урал промышленный». Тезисы докладов. Екатеринбург: УрО РАН. 1996, с. 135–136.
6. Miller J. M. Tritium Activities in Canada Supporting CANDU Nuclear Power Reactors // Fusion Science and Technology. 2008, vol. 54, N 2, p. 325–328.
7. Kitabatake S., Kimura H., Kimura Y., Igarashi A., Kudo H., Sasaki K., Takeishi M., Kon Y., Shima S. Tritium Concentration in Environmental Samples Around the Rokkasho Reprocessing Plant // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 4, p. 1280–12783.
8. Investigation of the Environmental Fate of Tritium in the Atmosphere. Published by the Canadian Nuclear Safety Commission. 2009. INFO-0792. 110 p.
9. Десятов Д. Д., Екидин А. А. Оценка поступления трития в окружающую среду от выбросов АЭС // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2018, № 1(21), с. 88–96.

10. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. – М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
11. Ивахнюк Г. К., Пименова М. А., Сай А. Р. Перспективы увеличения глобальной радиационной нагрузки от техногенного трития // XX Международная научно-практическая конференция по проблемам защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций «Глобальная и национальные стратегии управления рисками катастроф и стихийных бедствий» Сборник трудов. – М.: МЧС. 2015, с. 549–551.
12. DOE Handbook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U.S. Department of Energy. Washington. D.C.20585. 2008, p. 149.
13. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Райтман А. А., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
14. Bonnett I., Busigin A., Shapiro A. Tritium Removal and Separation Technology Developments // Fusion Science and Technology. 2008, vol. 54, N 1, p. 209–214.
15. Suppiah S., Philippi N., Senohrabek J., Boniface H., Rodrigo L. Tritium and Technology Developments for its Management a Canadian Perspective // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 4, p. 1311–1315.
16. Bornea A., Zamfirache M., Stefan L., Stefanescu I. The Prediction of Tritium Level Reduction of NPP Cernavoda Using CTRF // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 4, p. 1411–1413.
17. Yook D., Lee K., Chung H. Assesment of the Environmental Impact of Tritium Release from Wolsong Tritium Removal Facility at the Postulated Accident // Fusion Science and Technology. 2005, vol. 48, N 1, p. 472–475.
18. Song K. M., Lee S. J., Lee S. K., Sohn S. H., Eum H. M., Kim C.-S. The Prediction of Tritium Level reduction of Wolsong NPPs by Heavy Water Detritiation with WTRF // Fusion Science and Technology. 2005, vol. 48, N 1, p. 290–293.
19. Мастепан Е. Я. Особенности учета тяжелой воды в ПО «Маяк» // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006, С. 30–33.
20. Алексеев И. А., Захаров А. С. Тяжеловодные установки Петербургского института ядерной физики // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006, с. 34–37.
21. Кочетков О. А., Монастырская С. Г., Кабанов Д. И. Проблемы нормирования техногенного трития (обзор) // Саратовский научно-медицинский журнал. 2013, т. 9, № 4, с. 815–818.
22. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ–99/2009). – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.

23. Rosanvallon S., Benchikhoun M., Giattaglia S., Uzan J. Elbez, Gastaldi O., Na B. S., Taylor N. Management of Tritium in ITER Waste // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 3, p. 855–860.
24. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. МАГАТЭ. ВЕНА. 2005. АЕА-TCS-27. 221 с.
25. Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты российской Федерации [Электронный ресурс]: Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
26. СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы (в ред. Изменений № 1, утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 № 43). [Электронный ресурс]: Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
27. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критерии отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069.
28. Абрамов А. А., Дорофеев А. Н. Современное состояние и перспективы развития системы обращения с РАО в Российской Федерации // Радиоактивные отходы. 2017, № 1, с. 10–21.
29. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14). – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2015. 33 с.
30. СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 83 с.
31. Авария на АЭС «Фукусима-дайити». Доклад Генерального директора. МАГАТЭ. 2015. 264 с. [Электронный ресурс]: URL <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/P1710/Languages/Russian.pdf>. Дата обращения 20.01.2019.
32. Fukada S., Oya Y., Hatano Y. Review of recent japanese activities on tritium accountability in fusion reactors // Fusion Engineering and Design. 2016, vol. 113, p. 231–235.
33. Объем очищенной воды на АЭС «Фукусима-1» превысил 1 миллион тонн [Электронный ресурс] // Информационный портал «Атомная энергия 2.0» [сайт]. URL <http://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/25/93506>. (дата обращения 30.03.2019).

34. Объем радиоактивной воды в резервуарах АЭС «Фукусима-1» опасно вырос [Электронный ресурс] // Информационный портал «Атомная энергия 2.0» [сайт]. URL <http://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/20/93397>. (Дата обращения 30.03.2019).
35. Canas D., Decanis C., Liger K., Dall'ava D. J. Pamela Classification Methodology for Tritiated Waste Requiring Interim Storage // *Fusion Science and Technology*. 2015, vol. 67, p. 328–331.
36. Розенкевич М. Б., Букин А. Н., Марунич С. А., Пак Ю. С., Магомедбеков Э. П. Состояние разработки технологии детритизации жидких и газовых отходов, возникающих при переработке ОЯТ в России // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2013, № 1 (76), с. 159–171.
37. Anan'ev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V., Shirnin P. N., Kazakovsky N. T., Cherkez D. I. Concept of DT Fuel Cycle for a Fusion Neutron Source // *Fusion Science and Technology*. 2015, vol. 67, p. 241–244.
38. Вербецкий В. Н. Аккумуляирование водорода сплавами и интерметаллическими соединениями. Современное состояние и сравнительная характеристика // *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Материалы школы-конференции*. – М.: НИЯУ МИФИ. 2011, с. 216.
39. Чернов И. И., Калинин Б. А., Бурлакова М. А. Проблемы хранения и использования водорода в транспортных системах // *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-11. Материалы школы-конференции* – М.: НИЯУ МИФИ. 2011, с. 217–245.
40. Heinze S., Stolz Th., Ducret D., Colson J.-C. Self-Radiolysis of Tritiated Water: Experimental Study and Simulation // *Fusion Science and Technology*. 2005, vol. 48, N 1, p. 673–679.
41. Stolz T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedeu B., Pelletier Th. Self radiolysis of tritiated water // *Fusion Engineering and Design*. 2003, vol. 69, p. 57–60.
42. Магомедбеков Э. П., Растунова И. Л., Розенкевич М. Б. Современные технологии разделения изотопов водорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2014, № 3 (78), с. 70–86.
43. Hara K., Munakata K., Wajima T., Wada K., Takeishi T., Tanaka M., Uda T. Oxidation of Hydrogen over Honeycomb Catalysts Under the Presence of Water Vapor // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1339–1341.
44. Murdoch D. K., Lässer R., Glugla M., Mack A. ITER Fuel Cycle Development; EU-PT Activities // *Fusion Science and Technology*. 2005, vol. 48, N 1, p. 3–10.
45. Taguchi A., Akai R., Saito M., Torikai Y., Matsuyama M., Ogura M., Uchida S. Tritium Removal from Tritiated Water Using Mesoporous Silica // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1395–1398.

46. Nakamura A., Munakata K., Hara K. et al. Adsorption Characteristics of Water Vapor on Gear-Pellet and Honeycomb-Pellet Types of Adsorbents Containing A-Type Zeolite // *Fusion Science and Technology*. 2015, vol. 67, p. 499–502.
47. Kalyanam K., Leilabadi A., El-Behairy O., Williams G. I. D., Vogt H. K. Tritium Emission Reduction at Darlington Tritium Removal Facility Using a Bubbler System // *Fusion Science and Technology*. 2008, vol. 54, N 1, p. 301–304.
48. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // *Fusion Science and Technology*. 2016, vol. 70, N 3, p. 435–447.
49. Kim J. W., Wong T. C. W., Tang F. K. W., Reid A. Estimation of DTRF Operational Tritium Inventory Using Cryogenic Distillation Column Temperature // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1427–1430.
50. Heavy Water Reactors: Status and Projected Development // Technical reports series N 407. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.
51. Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V., Konoplev K. A., Arkhipov E. A., Uborsky V. V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1117–1120.
52. Boniface H. A., Castillo I., Everatt A. E., Ryland D. K. A Light-Water Detritiation Project at Chalk River Laboratories // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1327–1330.
53. Cristescu I., Cristescu I. R., Dörr L., Hellriegel G., Michling R., Murdoch D., Schaefer P., Welte S., Wurster W. Experiments on Water Detritiation and Cryogenic Distillation at TLK; Impact on ITER Fuel Cycle Subsystems 3Interfaces // *Fusion Science and Technology*. 2008, vol. 54, N 2, p. 440–445.
54. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Асновский В. Н., Баранов С. В., Глазков С. П., Суслов А. П. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: Пат. № 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. 5 с.
55. Bruggeman A., Braet J., Vanderbiesen S. Water Detritiation: Better SCK•CEN Catalyst for Liquid Phase Catalytic Exchange // *Fusion Science and Technology*. 2005, vol. 48, N 1, p. 102–107.
56. Букин А. Н., Иванова Н. А., Марунич С. А., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода. Патент РФ. № 2641113. Дата приоритета от 03.03.2017 г.
57. Suppiah S., Ryland D., Marcinkowska K., Boniface H., Everatt A. Performance Characterization of Hydrogen Isotope Exchange and Recombination Catalysts for Tritium Processing // *Fusion Science and Technology*. 2011, vol. 60, N 4, p. 1359–1362.

58. Drăghia M., Pașca G., Porcariu F. Development of a Tritium Recovery System from CANDU Tritium Removal Facility // *Fusion Science and Technology*. 2015, vol. 67, p. 328–331.
59. Соглашение о предоставлении субсидии Министерства образования и науки № 14.580.21.0001 от 01.12.2014 г. «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8 %) тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк» (идентификатор проекта RFMEF158014X0001).
60. Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Селиваненко И. Л., Растунова И. Л. Массообменные характеристики спирально-призматической насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теоретические основы химической технологии*. 2016, т. 50, № 5, с. 502–507.
61. Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Селиваненко И. Л., Растунова И. Л. Массообменные характеристики регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теоретические основы химической технологии*. 2016, т. 50, № 4, с. 408–413.
62. Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Растунова И. Л., Сазонов А. Б., Селиваненко И. Л., Кулов Н. Н. Ректификация воды как метод детритизации тяжеловодного замедлителя // *Теоретические основы химической технологии*. 2017, т. 51, № 4, с. 376–383.
63. Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Растунова И. Л., Сазонов А. Б., Селиваненко И. Л., Кулов Н. Н. Математическое моделирование и оптимизация каскада депротизации тяжеловодного замедлителя // *Теоретические основы химической технологии*. 2017, т. 51, № 2, с. 131–139.

Tritium problems in nuclear power plants

E. P. Magomedbekov, I. L. Rastunova

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russia
eldar@muctr.ru

In recent years, in connection with the plans of Rosatom State Corporation to build nuclear power plants abroad, the problem of the formation of tritium in various types of reactor plants and its possible release into the environment has become more and more relevant. The article presents an analysis of literature data and our own research on the problems of education, tritium in various types of nuclear power plants, and methods for its extraction and storage. The universal concept of a complex technology for the management of tritium-containing waste, methods for the extraction of tritium from gas and water flows, methods of immobilization of tritium-containing radioactive waste are presented. Based on the analysis, a concept for the extraction of tritium from a heavy water coolant by the method of water rectification with subsequent long-term storage of tritium concentrate in the form of DTO is proposed. The main advantages of this concept are the safety of the processes of purification and storage of tritium-containing heavy water.

УДК 581.527.44+546.11.027*3+543.27

Оценка экологических последствий долгосрочного использования трития

А. В. Голубев, В. Н. Голубева¹

ЗАО «Саровские Лаборатории», г. Саров, Нижегородская обл., Россия

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
alexeyglbv@gmail.com

Термоядерные реакторы рассматриваются как почти безграничный источник энергии в будущем, а тритий (дейтеро-тритиевая смесь) является наиболее приемлемым топливом для этих реакторов. Вследствие радиоактивности трития при его использовании в больших количествах в долгосрочной перспективе необходимо учитывать ряд особенностей.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований и моделирования поведения трития в окружающей среде в процессе долгосрочной работы тритиевой установки, в том числе взаимодействие трития с оксидами углерода при радиоллизе, радиолиз дейтеро-оксида трития, дисперсия трития в атмосфере, вымывание оксида трития из атмосферы дождем, усвоение трития в почве почвенными бактериями, миграция трития в ненасыщенном слое почвы и окисление трития растениями и лишайниками.

Разработанные модели поведения трития прошли верификацию и валидацию.

Полученные результаты дают основания для оценки последствий долгосрочного использования трития для окружающей среды.

Введение

Термоядерный реактор рассматривается как почти бесконечный источник энергии в будущем, а тритий (DT-смесь) – как наиболее приемлемое топливо для этой установки [1]. Обращение с большим количеством трития при долгосрочной эксплуатации термоядерных реакторов и тритиевых установок имеет ряд особенностей.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований и моделирования поведения НТ и его соединений в окружающей среде в непосредственной близости от тритиевой установки. Эти результаты позволяют оценить экологические последствия при долгосрочной эксплуатации термоядерного реактора/тритиевой установки.

Авторы исследовали радиолиз под действием β -излучения трития, дисперсию трития в атмосфере над подстилающей поверхностью со сложным рельефом, окисление НТ в почве почвенными бактериями, вымывание НТО из атмосферы дождем, миграцию в ненасыщенном слое почвы и усвоение НТО сельскохозяйственными растениями и лишайниками.

Были разработаны модели поведения трития, которые прошли верификацию и валидацию.

Источники выброса и основные соединения трития в окружающей среде

Многие страны ведут исследования в области управляемого термоядерного синтеза: Великобритания, ЕС, Китай, Канада, Корея, Россия, США и другие. Построены или находятся в стадии строительства крупные установки термоядерного синтеза, которые должны доказать экономическую целесообразность получения термоядерной энергии. Особенность таких установок состоит в том, что количество трития в них может превышать его естественный запас в биосфере Земли. Жизненный цикл таких объектов – до нескольких десятилетий.

В термоядерной/тритиевой установке в качестве топлива применяется смесь газообразных изотопов водорода: дейтерий (D_2) и тритий (T_2). В прошлые десятилетия использовались установки, которые в процессе долгосрочной эксплуатации выбросили в окружающую среду более $3,7 \cdot 10^{10}$ МБк (1 МКи) трития каждая [2].

В настоящей работе выполнен анализ источников и последствий выбросов трития в атмосферу в рамках жизненного цикла термоядерного реактора/тритиевой установки, включая:

- радиолиз веществ под действием β -излучения трития;
- поведение трития и его соединений в окружающей среде.

Радиолиз оксида углерода

Радиолиз смеси $CO + H_2 + T_2$ исследовался неоднократно [3]. В процессе радиолиза наблюдается снижение давления и образование белого вещества на стенках сосуда, которое идентифицировали как полиформальдегид $(H_2CO)_n$. Также в продуктах найдены H_2O , CO_2 , CH_4 , и др. Согласно [4] скорость ра-

диолиза СО соответствовала кинетике реакции первого порядка до степени превращения $\sim 0,8$, после чего скорость радиолиза неуклонно снижалась. Радиационно-химический выход $G(-CO)$ составил от 1 до 10 молек./100 эВ. В отличие от этого, при давлении выше атмосферного максимальный РХ-выход $G(-CO)$ составил ~ 525 молек./100 эВ [5, 6], что соответствует цепному механизму радиолиза СО. На рис. 1 приведена зависимость радиационно-химического выхода $G(-CO)$ от давления в логарифмических координатах. На основе анализа баланса массы был уточнен механизм радиолиза СО при высоком давлении.

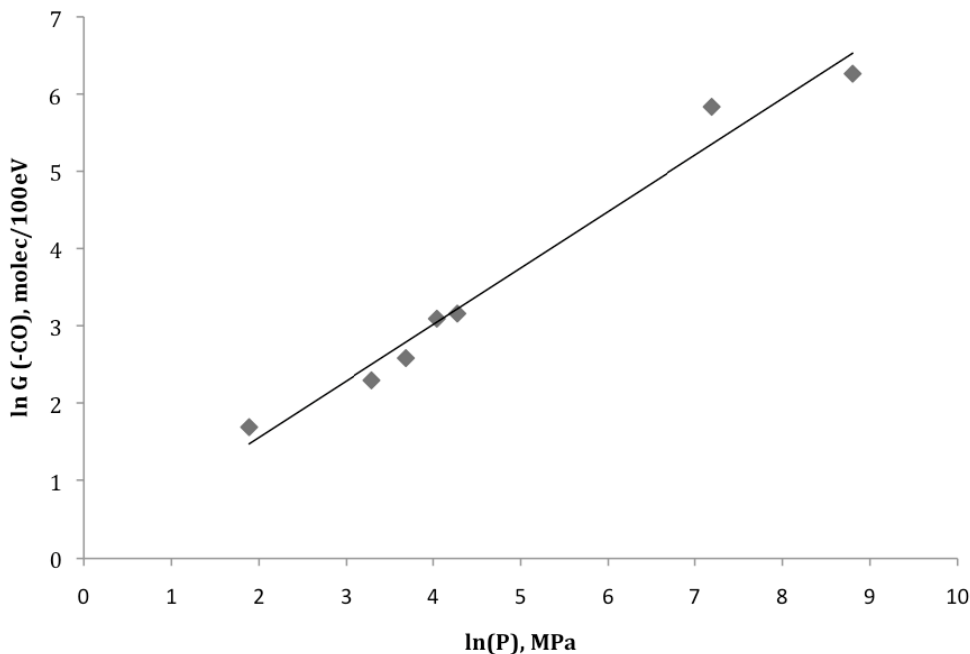


Рис. 1. Зависимость начального РХ-выхода СО от давления газовой смеси в логарифмических координатах в единицах ось Y – молек./100 эВ, ось X – МПа

На рис. 2 приведены зависимости кинетики радиолиза СО и накопления продуктов с массой 12–24 (метан, этан, вода и их фрагменты): (1) – для опыта при $P < 0,1$ МПа, (2) – для опыта при $P > 0,1$ МПа [5, 6]. Из рис. 2 видно, что скорость уменьшения концентрации СО в обоих случаях превышает скорость накопления продуктов радиолиза, а количество образовавшихся газообразных продуктов, с учетом CO_2 , меньше количества разложившегося СО.

Очевидно, что СНО и полимер $C_xH_yO_z$ при высоком давлении являются первичными продуктами радиолиза, а синтез других продуктов: CH_4 и H_2O происходит при радиолизе полимера. Из этого следует, что накопление полимера в сосудах, использующихся для хранения газовой ДТ-смеси, может давать долговременное загрязнение газовых смесей тритированными органическими соединениями, поскольку СО во многих случаях является типичной примесью.

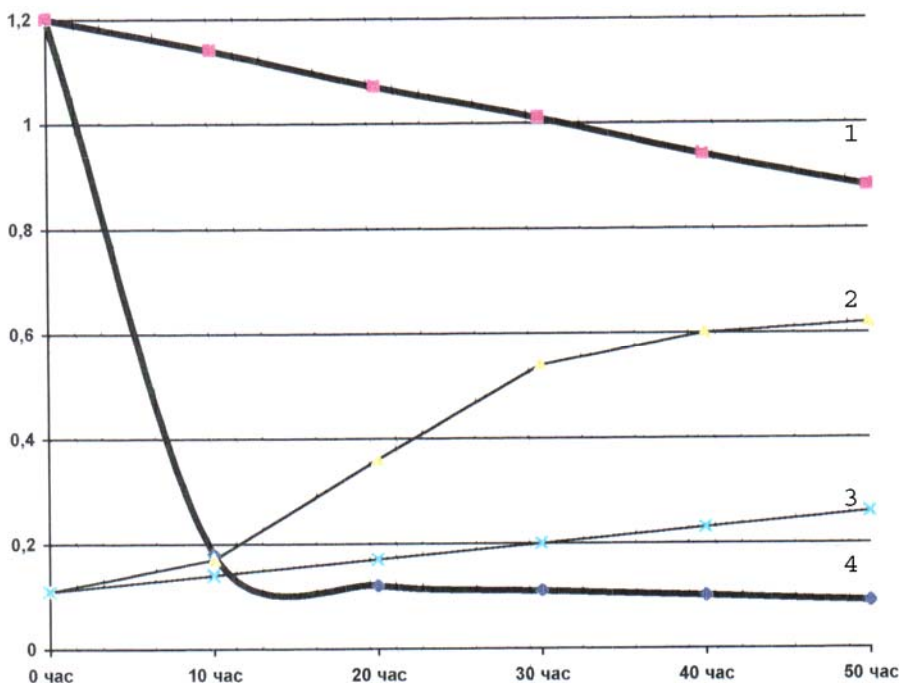


Рис. 2. Кинетика радиолиза СО в НТ-смеси при давлении выше и ниже атмосферного. Единицы по оси Y – % отн., по оси X – время, час: 1 – $C(CO)$, 3 – $C(CH_x)$, $P = 0,02$ МПа; 2 – $C(CH_x)$, 4 – $C(CO)$, $P = 1,3$ МПа [5, 6]

Радиолиз диоксида углерода

Механизм радиолиза CO_2 в смеси с T_2 при давлении ниже атмосферного подробно исследовали в [7]. Основными продуктами радиолиза CO_2 были CO , H_2O , CH_4 , C_2H_4 и белое твердое вещество. Согласно [8] при давлении ниже атмосферного суммарный РХ-выход CO_2 составляет $G(-CO_2) = 3,2$ молек/100эВ, что меньше РХ выхода $G(-CO)$ при сопоставимых условиях. Механизм радиолиза можно объяснить за счет реакций ионизованных и возбужденных молекул CO_2 .

Кинетика радиолиза CO_2 при давлении выше атмосферного в начальный период характеризуется РХ-выходом $G(-CO_2) = 13,2$ молек/эВ и кинетикой 1-го порядка, а начиная со степени превращения 0,4 РХ-выход снижается до 7 молек/100 эВ.

Механизм радиолиза, построенный на основе элементарных реакций, протекающих при радиолизе CO_2 [8], дает суммарный РХ-выход $CO_2 \sim 6,97$ молек/100 эВ, что почти в 2 раза ниже РХ-выхода, полученного в опыте. Вероятно при высоком давлении газовой смеси CO_2 взаимодействует с ионами H_2^+ , за счет чего РХ-выход CO_2 возрастает. В отличие от радиолиза CO , радиолиз CO_2 при высоком давлении происходит за счет реакций ионизованных и возбужденных молекул.

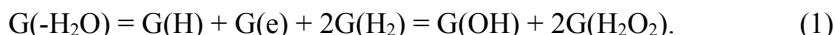
Радиолиз оксида трития

Хранение трития в виде оксида в связанном виде используется в технологии очистки газовых выбросов тритиевых производств [9]. Радиолиз оксида трития изучали в опытах по хранению жидкой DTO. Измеряли скорость нарастания давления и величину квазиравновесного давления в зависимости от количества DTO и времени хранения. Объемное содержание продуктов радиолиза в газовой фазе составляет 90–98 %, в том числе суммарное содержание изотопов водорода – 70 %, O_2 – 12–28 %, и He-3 от 2 до 11 % при продолжительности опыта 12–39 дней.

Изменение давления в процессе хранения DTO (см. рис. 3) происходит из-за образования He-3, образования газообразных продуктов радиолиза DTO, диффузии продуктов радиолиза и He-3 через стенки пробирки и через соединения и растворения газов в жидкости.

Модель автордиолиза жидкой DTO построена исходя из радиационно-химического выхода разложения воды в виде жидкости: $G(-H_2O) = 4,2–4,3$ молек./100 эВ. Максимальное значение выхода в паровой фазе составляет $G(-H_2O) = 5,9–8$ молек./100 эВ.

Радиолиз H_2O можно кратко представить [10]:



Тогда уравнение образования газовой фазы в ходе радиолиза воды имеет вид:

$$dN/dt = dN(T_2 + O_2)/dt + dN(He)/dt - dN(T_2O)/dt, \quad (2)$$

где N и t – количество вещества и время соответственно.

В условиях равновесия изменение давления газовой фазы определяется кинетикой образования He-3 и кинетикой накопления избыточного кислорода из-за распада T_2 :

$$dP_r/dt = \rho_{ж} V_{ж}/V_r RTC_T A_0 \sum J(t), \quad (3)$$

где P_r – давление газа; t – время; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; $V_{ж}/V_r$ – объем жидкости/газа; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; C – объемное содержание трития; A_0 – активность трития; $J(t)$ – скорость химических реакций разложения/синтеза под действием радиолиза. Расчетная и экспериментальная зависимость изменения давления в процессе хранения жидкой DTO приведена на рис. 4. Из уравнения (3) можно получить выражение для равновесного давления P_c :

$$P_c = V_{ж}/V_r G(T_2 + O_2)/G(T_2O) \rho_{ж} RT, \quad (4)$$

где $G(T_2 + O_2)$ – PX-выход образования T_2 и O_2 ; $G(T_2O)$ – PX-выход образования T_2O . Если скорость образования газовой фазы постоянна, а скорость расходования подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, то зависимость давления от времени хранения можно выразить:

$$P(t) = V_{ж}/V_r \rho_{ж} RTC_T A_0 J(T_2 + O_2) t e^{-A_0 C_T J T^2 O t}, \quad (5)$$

Разработанная модель удовлетворительно описывает образование газовой фазы в результате радиолиза жидкой DTO в процессе хранения.

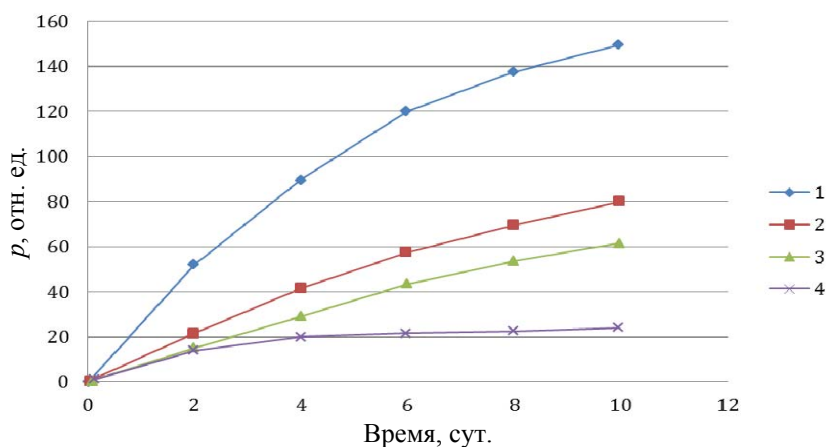


Рис. 3. Изменение давления в сосуде от времени хранения DTO: 1, 2, 3, 4 – № опыта

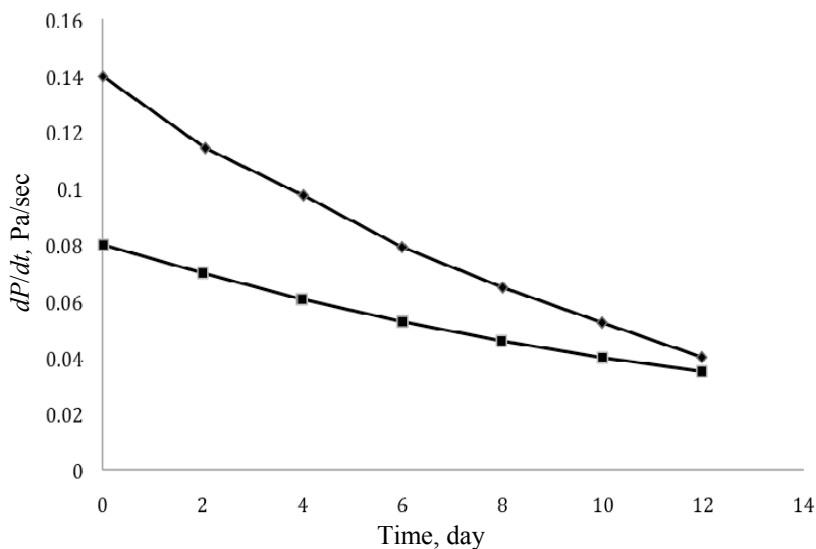


Рис. 4. Расчетная (■) и экспериментальная (♦) зависимости скорости изменения давления (отн. ед.) от времени хранения (сут.)

Поведение трития в окружающей среде

Как показано выше, тритий в атмосфере сравнительно быстро превращается в НТО, а также в CH_xT_y , $\text{CH}_x\text{T}_y\text{O}_z$. Оксид трития – НТО как составная часть воды легко распространяется в почве, грунтовых, поверхностных водах

и атмосферной влаге и поглощается растениями. Поведение органических соединений трития в окружающей среде исследовано слабо.

В случае атмосферного выброса НТ и его окисления почвенными микроорганизмами до оксида, равновесная активность НТО в атмосфере за счет реэмиссии может быть оценена исходя из соотношения [11, с. 181]

$$A_{\text{НТО}} = A_{\text{НТ}} Vd_{\text{НТ}} / Vd_{\text{НТО}} < 0,1 A_{\text{НТ}}, \quad (6)$$

где A – активность, а Vd – скорость сухого осаждения НТО и НТ соответственно. НТО попадает в почву в результате сухого и мокрого осаждения, при этом сухое осаждение происходит вместе с потоками атмосферной влаги (конденсация-испарение), а мокрое осаждение – с атмосферными осадками в виде дождя, тумана, изморози, снега. Из-за большого различия радиационной токсичности НТ и НТО, зависимости процессов сухого и мокрого осаждения от условий окружающей среды и различия в физико-химических свойствах НТ и НТО, существует неопределенность в оценке возможного радиационного загрязнения почвы тритием при атмосферном выбросе (см. напр. [12]).

Окисление трития в поверхностном слое почвы

Окисление НТ в поверхностном слое почвы происходит в результате биохимических процессов с участием почвенных микроорганизмов (см. напр. [13]).

Авторы исследовали окисление НТ в почве, когда диффузионный транспорт НТ не лимитирует скорость его окисления: измеряли скорость окисления в НТО при прохождении потока воздуха с постоянной активностью трития через образцы почвы с известными реологическими характеристиками [14, 15]. Получено, что накопление активности трития в почве линейно зависит от времени продувки, причем скорость накопления НТО в лесной почве в ~ 3 раза выше, чем в культивируемой почве. Наблюдается влияние влажности почвы на скорость окисления. Окисление НТ почвой не зависит от концентрации кислорода в диапазоне (3,5–20) % (об.). Средняя скорость осаждения НТ составляет $\approx 0,08$ см/с, что соответствует верхней границе диапазона значений, определенных ранее: 0,01–0,08 см/с. Это означает, что в полевых экспериментах [13] скорость осаждения НТ на почву могла лимитироваться диффузией НТ в почве. Термическая обработка почвы (400 К, 1 час) приводит к уменьшению константы окисления в ≈ 10 раз по сравнению с исходной, что свидетельствует о гибели или о подавлении активности почвенных микроорганизмов.

Закономерности вымывания оксида трития из атмосферы осадками

В ходе полевых экспериментов исследовали обмен НТО между атмосферой и каплями дождя. Подробно результаты исследований опубликованы в [16, 17]. Во время дождя осуществляли кратковременный выброс НТО из

источника на высоте ~30 м от поверхности земли. Сразу после выброса проводили отбор проб дождевой воды в пробоотборники, расположенные на расстоянии ~150 м от источника в месте ожидаемого касания облаком выброса поверхности земли. Активность НТО в пробах дождевой воды с наветренной и подветренной стороны источника выброса различается почти в 10^4 раз (таблица) [16].

Активность НТО в пробах дождевой воды

Проба №	Активность НТО, Бк/л	Погрешность, %
1	12,0	5
2	110	2,4
3	480	5
4	3000	0,5
5	2900	0,5
6	4200	0,4
36	0,7	6
34	< 0,9	10

В ходе исследований также определяли активность водорастворимых органических соединений в дождевой влаге, собранной в непосредственной близости от источника выброса. Было получено, что доля водорастворимых органических соединений трития в дождевой воде при атмосферном технологическом выбросе составляет <0,01 от активности НТО и не оказывает существенного влияния на радиационную опасность тритиевых выбросов в целом.

Поглощение НТО растениями

Авторы исследовали активность трития в свободной влаге растений (TWFT) и активность органически-связанного трития (ОВТ) в эпифитных лишайниках вида *Нурогimnia Physodes* в окрестности тритиевой установки [18] (см. рис. 5). Как и ожидалось, активность TFWT вблизи установки была максимальной, существенно снижалась по мере удаления от источника выброса и коррелировала с активностью НТО в атмосфере. Однако для ОВТ было обнаружено, что в лишайниках накапливается существенно более высокая активность – авторы в качестве причины этого рассматривают усвоение НТО и накопление ОВТ в лишайниках в периоды, когда тритиевая установка выбрасывает в атмосферу НТО с более высокой активностью.

Результаты опытов по поглощению НТО сельскохозяйственными растениями приведены на рис. 6, 7. В ходе опытов проводили экспозицию растений в атмосфере НТО в дневное и ночное время в течение 2-х часов на стадии ли-

нейного роста растений. Измеряли активность трития в свободной влаге растений и органически связанного трития сразу после экспозиции и в период сбора урожая в плодах и листьях растений. Результаты опытов позволили получить количественные характеристики накопления НТО в плодах типа фруктов (томаты) и в плодах типа клубней (картофель). Эти данные использовались для разработки и верификации модели образования ОВТ в растениях [19].

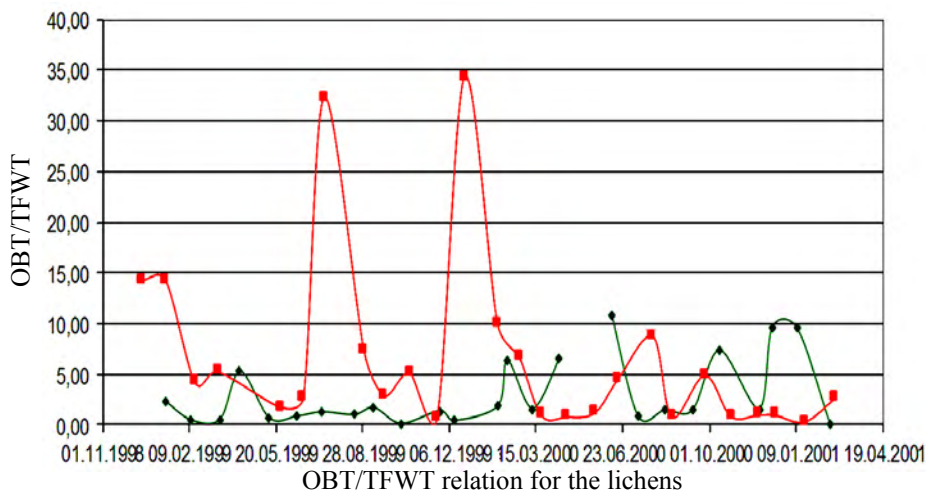


Рис. 5. Отношение активности ОСТ/ТСВР в лишайниках в 3 и 30 км от источника выброса: ■ – результаты для 3 км от источника выброса; ♦ – результаты для 30 км от источника выброса. По оси X указаны даты пробоотбора. ОСТ – органически-связанный тритий; ТСВР – тритий в свободной влаге растений

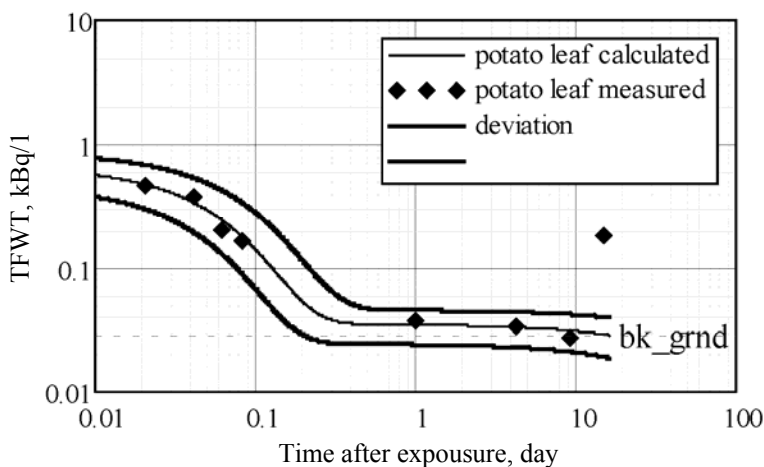


Рис. 6. Активность трития в свободной влаге растений (TFWT) в листьях картофеля после дневной экспозиции в течение 2-х часов

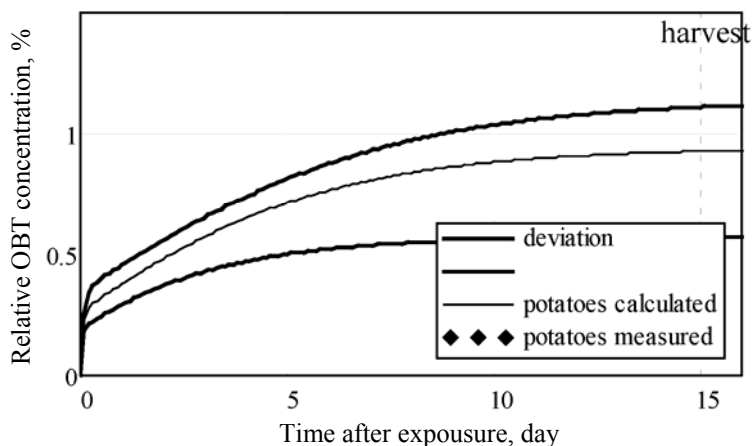


Рис. 7. Относительная активность органически связанного трития (ОСТ) в клубнях картофеля после дневной экспозиции в течение 2-х часов

Миграция трития в зоне аэрации

Были выполнены исследования активности НТО в ненасыщенной почве в зоне аэрации в окрестности источника долгосрочного выброса. Было найдено [20], что активность трития в почвенной влаге зоны аэрации возрастает по мере приближения к источнику атмосферного выброса (см. рис. 8, 9).

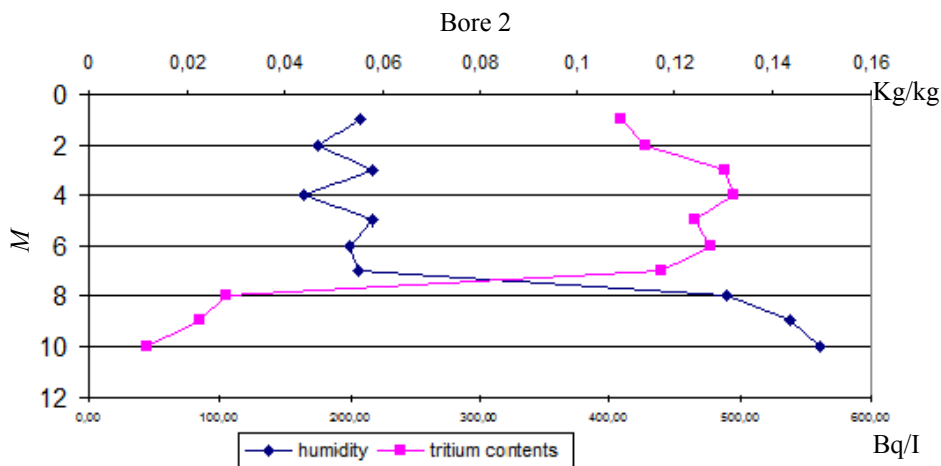


Рис. 8. Характерный профиль активности НТО по глубине скважины [20]: ■ – активность почвенной влаги, нижняя шкала, Бк/л; ♦ – влажность почвы, кг/кг, верхняя шкала

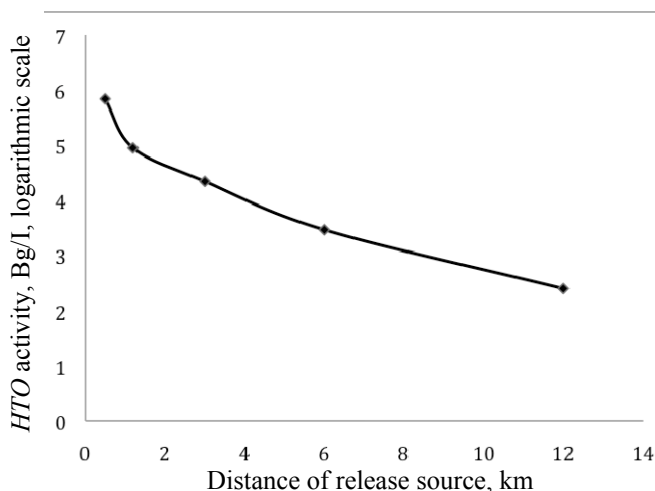


Рис. 9. Зависимость активности НТО в почвенной влаге от расстояния до источника выброса в полулогарифмических координатах. Ось Y – логарифм активности НТО Бк/л, ось X – расстояние до источника, км

Верификация и валидация моделей поведения трития в окружающей среде

Верификация моделей проводилась с использованием наборов данных для гипотетического сценария, реальных долгосрочных выбросов и полевых экспериментов. Валидация моделей проводилась методом «слепого теста». Поскольку ошибка измерения активности НТО в пробах окружающей среды на уровне естественного фона достигает 100 %, требования к точности предсказания активности трития в объектах окружающей среды также были установлены на уровне ± 100 %. Были выполнены следующие исследования:

- По результатам полевых экспериментов были уточнены параметры вымывания НТО из атмосферы и связь между коэффициентом вымывания и скоростью осаждения [21].

- Выполнена верификация и валидация модели TRIEF поведения трития в окружающей среде в рамках гипотетического сценария атмосферного выброса трития «BIOMASS» и двух экспериментальных сценариев поведения трития в объектах окружающей среды в окрестности долгосрочного периодически-действующего источника выброса трития [11, 22]. Предложена формула для определения стационарной активности НТО в атмосфере в случае выброса НТ.

Результаты моделирования по модели TRIEF находятся в пределах ошибки измерения активности НТО в пробах окружающей среды [11, 22].

Моделирование поступления оксида трития в подземные воды из атмосферы

С использованием модели подземных вод и компьютерной программы MODFLOW [23] моделировали перенос НТО в подземные воды из атмосферы при его поступлении в почву с инфильтрационным питанием [24]. Начальное площадное распределение активности НТО в инфильтрационных водах на первом стресс-периоде показано на рис. 10. Результаты моделирования через 10 лет – на рис. 11.

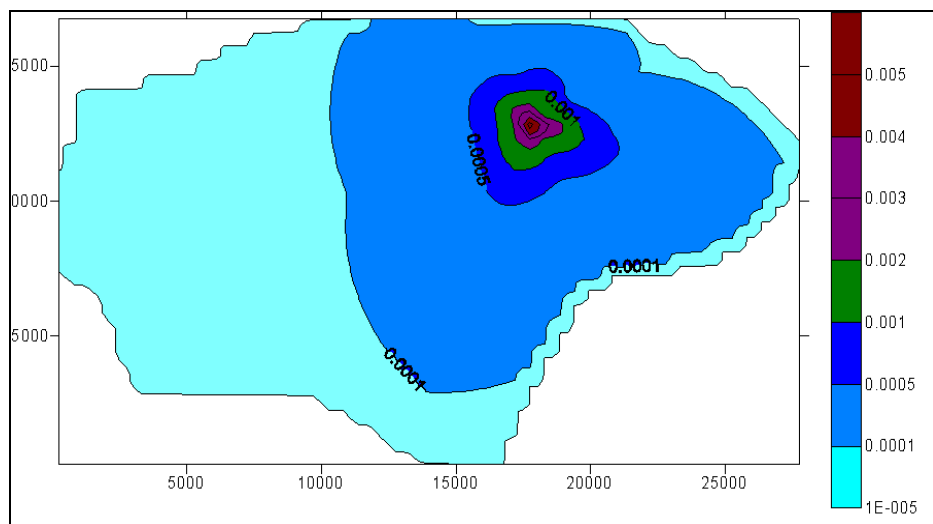


Рис. 10. Активность НТО в инфильтрационных водах (соответствует первому стресс-периоду). Слева и внизу рисунка – шкала линейных размеров области моделирования, справа – шкала активности НТО, отн. ед.

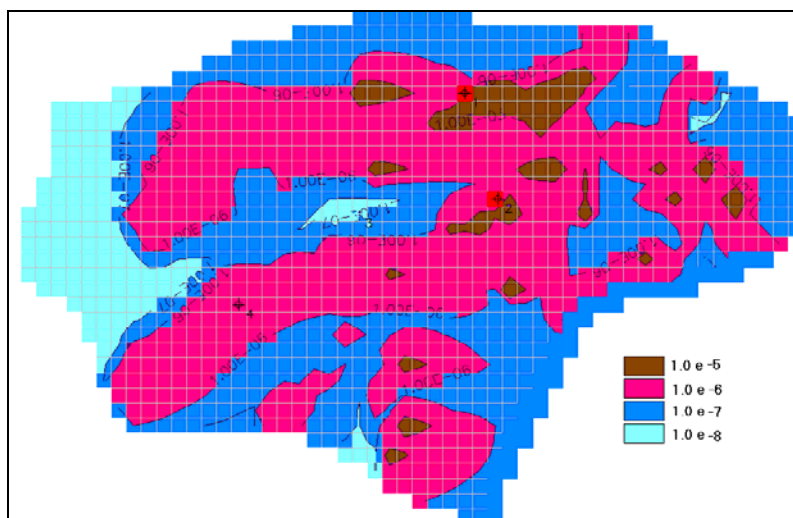


Рис. 11. Активность НТО в отн. ед. в верхней части водоносной серии через 10 лет

Из результатов моделирования следует, что поступление тритиевого загрязнения с поверхности в эксплуатационный водоносный горизонт происходит с отставанием на ~ 15 лет от загрязнения поверхностных вод. Средняя скорость вертикального массопереноса составляет около 1 м/год.

Моделирование атмосферного выброса трития

Атмосферный перенос трития при выбросе НТ моделировали с помощью гидродинамического кода SRP [25]. Особенность выброса состояла в том, что высота источника была существенно ниже неровностей рельефа в направлении переноса.

Активность НТ и НТО была измерена в 2-х точках контроля атмосферного воздуха при прохождении облака выброса вблизи оси облака. Результаты моделирования приведены на рис. 12, 13.

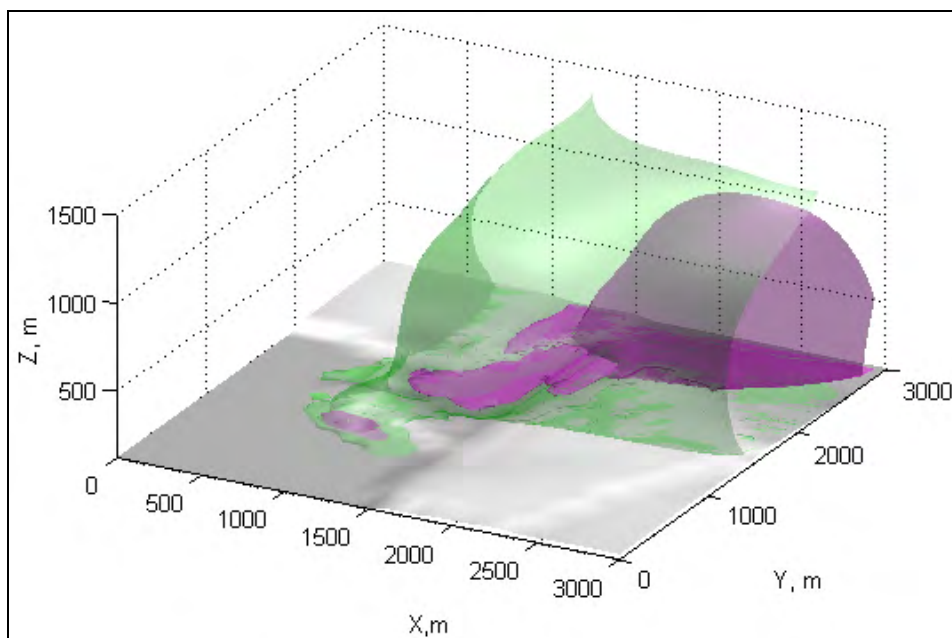


Рис. 12. Относительная активность НТ в атмосфере по уровням $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-3}$ (внутри) и $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-3}$ (снаружи), $t = 1000 \text{ с}$ после выброса

Результаты измерения и расчетов максимальной активности НТ в приземном слое атмосферы (1,5 м) приведены на рис. 14, из которого видно, что предсказанное падение активности с расстоянием с хорошей точностью совпадает с измеренным.

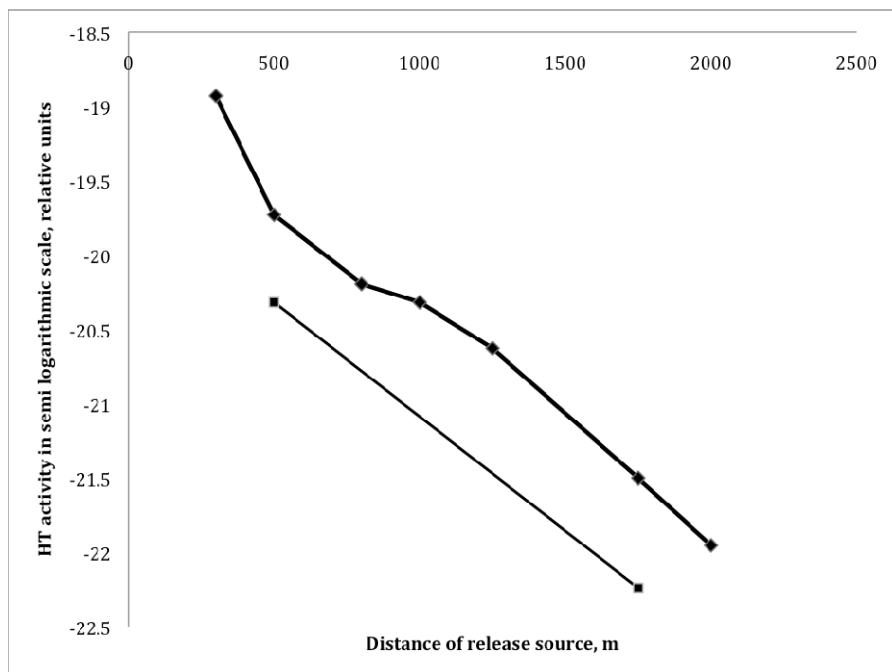


Рис. 13. Активность НТ и НТО (отн. ед.) в приземном слое воздуха при прохождении облака выброса НТ

Основные выводы

Последствия для окружающей среды долгосрочной эксплуатации термоядерного реактора/тритиевой установки, которые в процессе рутинных операций производят атмосферные выбросы трития, проявляются в следующем:

В газовых смесях с тритием, а также в оксиде трития протекают химические реакции, стимулированные излучением – радиолиз. Это приводит к загрязнению оборудования, сосудов и коммуникаций, в которых находятся тритийсодержащие смеси и к появлению в технологических выбросах тритированных органических веществ, а в случае с хранением оксида трития – к выделению газообразных веществ. Разработанные модели радиолиза CO , CO_2 и НТО позволяют оценить протекание этих процессов и их возможное влияние в конкретных условиях эксплуатации тритиевой установки.

Многолетние атмосферные выбросы НТ формируют тритиевое загрязнение окружающей среды в окрестности тритиевой установки включая атмосферу, почвенную влагу, грунтовые и подземные воды и растения. Оценку последствий долгосрочного использования трития можно осуществить с помощью разработанных моделей и измеренных параметров. Поступление тритиевого загрязнения из атмосферы в эксплуатационный водоносный горизонт происходит с отставанием от загрязнения атмосферных вод на 10 и более лет в зависимости от скорости вертикальной миграции НТО и защищенности водоносного слоя.

Список литературы

1. Арцимович Л. А. «Управляемые термоядерные реакции». – М: Физматлит, 1961, 467 с.
2. International Programme on Biosphere Modelling and Assessment Methods (BIOMASS). Themes for a new co-ordinated research programme on environmental model testing and improvement. IAEA 1996-08-30.
3. Douglas D. L. «Tritium – Carbon Monoxide Reactions», J. Chem. Phys., 1958, vol. 23, p. 1558–1559.
4. Beattie W. H. «The radiolysis of mixtures of carbon monoxide and hydrogen». Int. J. Chem. Kinet., 1973, vol. 5, p. 333.
5. Голубев А. В., Дзюба С. Б., Петерюхин А. В., Сиверцев А. И., Тарасова Н. Н., Харитонов В. М. «О механизме радиолиза оксида углерода в смеси $H_2 + CO$ ». Химия высоких энергий, 1994, т. 28, № 5, с. 398–401.
6. Belovodsky L. F., Gaevoi V. K., Golubev A. V. «Research and Developments of Russian Nuclear Centers in Tritium Technology», Fusion Science and Technology, 1995, vol. 28, N 3, part 1, p. 470–478.
7. Beattie W. H. «The radiolysis of mixtures of carbon dioxide and hydrogen», Int. J. Chemical Kinetics, 1972, vol. 4, p. 463–477.
8. Kummeler R., Deffert C., Im K. «A numerical model of carbon dioxide radiolysis», J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, N 25, p. 2451–2463.
9. Tyohy R. M., Cherdack R., Lac H. «System design for disposal of tritium at TFTR», Fusion Science and Technology, 1988, vol. 14, N 2, part B, p. 995–999.
10. Пикаев А. К. «Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей». – М: «Наука», 1986, 439 с.
11. Modelling the environmental transport of tritium in the vicinity of longterm atmospheric and sub-surface sources. Report of the Tritium Working Group of the BIOMASS Programme. Theme 3. March 2003, International Atomic Energy Agency.
12. Murphy C. E. Jr. «Tritium transport and cycling in the environment», Health Physics, 1993, vol. 65, N 6, p. 683–697.
13. Ichimasa M., Ichimasa Y., Azuma Y., Komuro M., Fujita K., Akita Y. «Oxidation of molecular tritium by surface soils». Journal of Radiation Research, 1988, vol. 29, p. 144.
14. Golubev A. V., Glagolev M. V., Golubeva V. N. et al. «Studies of HT deposition to unsaturated soil», Fusion Science and Technology, 2002, vol. 41, p. 478–482.
15. Голубев А. В., Глаголев М. В., Казаковский Н. Т., Демина С. В. «Способ уменьшения концентрации изотопов водорода в газовой среде». Патент РФ № 2243148.

16. Golubev A. V., Mavrin S. V., Golubeva V. N. et al. «The field experiments on the HTO washout from the atmosphere», *Fusion Science and Technology*, 2014, vol. 67, N 2, p. 254–257.
17. Piskunov V. N., Golubev A. V., Balashov Yu. S. et al. «The effect of rain characteristics on scavenging rate of tritium-oxide from the atmosphere», *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 62, p. 573–583.
18. Golubev A. V., Belovodsky L. F., Golubeva V. N. et al. «Application of lichens for assessment of atmosphere pollution by tritium», *Fusion Science and Technology*, 2002, vol. 41, N 3, p. 409–412.
19. Balashov Yu., Golubev A., Golubeva V. «Modeling the build-up of organically bound tritium in crops after acute tritium exposure in greenhouse environment», *Fusion Science and Technology*, 2011, vol. 60, N 4, p. 1215–1219.
20. Golubev A., Golubeva V., Mavrin S. «Spatial distribution of HTO activity in unsaturated soil depth in the vicinity of long-term release source», *Fusion Science and Technology*, 2014, vol. 67, N 2, p. 353–356.
21. Golubev A., Balashov Y., Mavrin S., Golubeva V., Galeriu D. «HTO washout model: on the relationship between exchange rate and washout coefficient», *Fusion Science and Technology*, 2014, vol. 67, N 2, p. 349–352.
22. Golubev A. V., Belovodsky L. F., Mavrin S. V. et al. «Complex model to study longterm environmental tritium behavior», *Fusion Science and Technology*, 2002, vol. 41, N 3, p. 458–463.
23. Harbauf A. W., McDonald M. G. «User's documentation for MODFLOW-96, an update to the US Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model», 1996.
24. Голубев А. В., Маврин С. В., Стеньгач А. В. «Модель дисперсии трития грунтовыми водами». *Инженерно-физический журнал*, 2000, т. 73, № 4, с. 673–680.
25. Голубев А. В., Павловский В. А., Смирнов В. В., Рогачев В. Г., Маврин С. В. «Тестирование 3-D модели переноса трития в атмосфере», *Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ*, 2007, т. 11, с. 360–373.

Assessment of environmental effects at long-term usage of tritium

A. V. Golubev, V. N. Golubeva¹

Sarov Laboratories, Sarov, Nizhegorod Region, Russia

¹Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physic (RFNC-VNIIEF), Sarov,
Nizhny Novgorod region, Russia
alexeyglbv@gmail.com

Fusion reactors are considered as an almost unlimited source of power in the future, while tritium (DT-mixture) is the most convenient fuel for these facilities. Due to tritium specific features and its self-radioactivity there are a number of issues handling a large amount of tritium at long-term operations of the fusion reactors.

This paper presents research results of tritium behavior in the DT-mixture and in the environment at operations of tritium facility. The results provide basis for assessment of future environmental effects of long-term operation of a fusion reactor/tritium facility.

The results of experimental and modeling studies include tritium reactions with carbon oxides under radiolysis, radiolysis of DTO, tritium dispersion in atmosphere under rough terrain, tritium oxide wash-out from atmosphere, tritium oxidation in soil with soil bacteria, tritium oxide migration in unsaturated soil layer, tritium uptake by plants, crops and lichens.

Both experimental and observational data have been used to develop models to predict tritium behavior in the environment under similar conditions. The models have been verified and validated.

УДК 614.8.086.52

Дифференцированный подход к оценке поступления трития и его соединений в организм человека

В. Г. Барчуков

ФГБУ «Государственный научный центр Российской Федерации –
Федеральный медицинский биофизический центр им. А. И. Бурназяна»
ФМБА России
barchval@yandex.ru

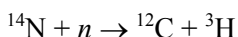
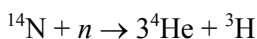
В статье рассмотрены основные свойства трития, влияющие на его радиотоксичность. Показано, что тритий может существовать в нескольких формах. Поступая в организм человека, каждая форма имеет разную способность формировать дозу. Это определяет необходимость количественной оценки каждой из форм, находящейся в воздухе рабочей зоны. С этой целью разработаны соответствующие методики, которые представлены в статье. Эти методики позволили оценить, в каких формах тритий находится в воздухе рабочей зоны на АЭС. В статье также представлены итоги эксперимента по оценке относительной биологической эффективности для оксида трития и [3H]-тимидина, и показано, что [3H]-тимидин вызывает на порядок больше нарушений в ДНК, по сравнению с аналогичной дозой рентгеновского излучения.

1. Общие сведения о тритии и его соединениях, определяющих вопросы безопасности при обращении с этим радионуклидом

Развитие атомной энергетики тесно связано с успешным решением ряда важных проблем по обеспечению радиационной безопасности, как персонала, так и населения, проживающего в зоне воздействия радиационно-опасного объекта (далее – РОО) [1]. При этом для окружающей среды вообще, и человека, в частности, воздействие РОО в повседневной деятельности определяется количественным и качественным составом сбросов и выбросов с этого объекта.

Следует отметить, что современные технологии позволяют максимально уловить из выбросов и сбросов радионуклиды, образующиеся в процессе работы РОО. Однако, имеющиеся в настоящее время технологии по выделению трития являются затратными и по экономическим причинам их применение не целесообразно.

Следует отметить, что образуется тритий, как естественным образом, так и в результате технической деятельности человека. В естественных условиях тритий образуется в основном, в результате взаимодействия частиц космических лучей с атомными ядрами молекул воздуха в верхних слоях атмосферы, в частности путем реакции [2]:



Искусственное происхождение трития в основном обусловлено тремя источниками. Это испытание ядерного оружия, ядерная индустрия и атомная энергетика. Большая часть трития в окружающей среде связана с испытаниями ядерного оружия в атмосфере. При этом образовавшийся тритий вступает в обмен с водяными парами и таким образом попадает в гидрологический цикл.

В ядерной индустрии тритий и его соединения образуются на заводах по переработке ядерного топлива, при работе тяжеловодных реакторов и на предприятиях, занятых производством трития. Если после прекращения испытаний ядерного оружия, к настоящему времени объем этого трития уже сопоставим с объемом природного трития и составляет 3,5 кг ($1,2 \cdot 10^{18}$ Бк) [3], то доля трития, образующегося в энергетических реакторах, постоянно возрастает в соответствии с ростом доли АЭС в производстве электроэнергии.

Образование трития в энергетических реакторах происходит за счет ряда процессов. В частности, тритий является продуктом тройного деления ядер ^{235}U . Также тритий образуется в ходе (n, γ)-реакции на ядрах дейтерия, находящегося в теплоносителе (вода) и при борном регулировании осуществляемом с целью коррекции водного режима на АЭС с реакторами типа ВВЭР в процессе захвата нейтронов ядрами В и Li, находящихся в теплоносителе (воде). Источником образования трития являются и ($n, ^3\text{H}$)-реакции быстрых нейтронов на ядрах ^{14}N , ^6Li , ^{40}Ca и других, присутствующих в различных материалах, используемых в конструкции реактора. Следует отметить, что на АЭС с реакторами типа РБМК тритий образуется в газе, заполняющем графитовую кладку в результате реакции $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$.

Образовавшийся тритий и его соединения мигрируют по технологическим системам и в итоге формируют сбросы и выбросы, которые неизбежно попадают во внешнюю среду, обуславливая дозовую нагрузку на население, проживающее в районе расположения радиационно опасного объекта. Эта нагрузка по данным [4] составляет 0,15–1,3 мкЗв, а по данным [5] 3–14 мкЗв. Однако если учесть, что она является доминирующей для населения, и с ростом атомной промышленности и энергетики будет только расти, то актуальной является оценка содержания трития и его соединений в окружающей среде.

Следует отметить, что тритий представляет собой радиоактивный изотоп водорода, и поэтому химически он ведет себя подобно водороду. Другими словами, вступает в те же химические реакции, что и водород, т. е. образует оксиды, органические соединения и т. д., которые вступают в химические и биохимические реакции, в том числе и в организме человека. Будучи излучателем низкоэнергетических электронов (в среднем 5,7 кэВ при максимуме 18,6 кэВ), его внешнее воздействие не является актуальным, и основная доза формируется при попадании внутрь организма с водой, пищей и при вдыхании воздуха [6]. В отличие от внешнего проникающего излучения, такого как рентгеновское и гамма-излучение, внутреннее воздействие трития, в зависимости от химических и биохимических структур, в которые он включен, может привести к неоднородному (гетерогенному) распределению дозы в тканях и клетках.

Другими факторами, которые могут повлиять на радиотоксичность трития, являются трансмутационные и изотопные эффекты. Трансмутация это термин, используемый при образовании нового элемента в результате радиоактивного распада, который может отрицательно влиять на обменные процессы. Изотопные эффекты трития применимы к элементам с малой атомной массой, таким, как водород. Оба эффекта считаются незначительными факторами, влияющими на радиотоксичность трития [6].

При рассмотрении биологических и медицинских последствий внутреннего воздействия трития интерес представляют пять его основных химических форм:

- 1) оксид трития (далее – НТО);
- 2) органически связанный тритий (далее – ОСТ), включая насыщенные тритием биохимические субстраты (в частности, дезоксирибонуклеиновые кислоты (далее – ДНК), белки и т. д.);
- 3) заменяемый (или не стабильный) ОСТ;
- 4) нерастворимые соединения ОСТ;
- 5) газообразные органически связанные соединения.

ОСТ является общим термином, включающим соединения трития, где он имеет прямую ковалентную связь с углеродом и связь с углеродом через кислород, серу, азот и т. д. Особенностью этих связей, в первом случае является то, что пока сама биомолекула не трансформируется или не разрушится в результате ферментативной реакции, тритий остается инкорпорированным. Время нахождения этого соединения в клетке зависит от оборота биомолекул: быстро для молекул, участвующих в энергетическом цикле, и медленнее в случае структурированных молекул или макромолекул, типа молекул ДНК или молекул энергетических ресурсов. Такой тритий в ОСТ получил название не заменяемый или стабильный. Во втором случае тритий имеет такую же силу связи с молекулой углерода, как и в молекуле воды, поэтому легко заменяет протий из молекулы воды, образуя НТО. Тритий, присоединенный к атому кислорода, серы, азота или фосфора и легко заменяющийся водородом в воде, рядом авторов [7–9], не рассматривается в качестве ОСТ или специально квалифицируется как заменяемый ОСТ [10]. Этот тритий получил название заме-

няемый тритий или не стабильный, и он в растворах находится в равновесном состоянии с НТО и обладает его свойствами выведения.

Находясь в представленных выше формах тритий, попадая в организм человека, вызывает ряд нарушений, которые формируют поглощенную дозу. Исходя, из представленного выше многообразия форм трития и их оборота в организме человека не представляется возможным измерить поглощенную дозу напрямую и приходится обращаться к использованию биопроб (например, определение трития в моче) или к оценкам, основанным на данных мониторинга окружающей среды. При этом актуальной является процедура оценки дозы. Для того, чтобы оценить поглощенную дозу от трития в таких случаях используют биокинетические модели поведения трития в организме. Международная Комиссия по радиационной защите (МКРЗ) предложила три основных биокинетических модели по оценке дозы от соединений, содержащих тритий [6]:

1) наиболее распространенной является модель трития, которая описывает поступление трития в кровь в виде НТО после перорального либо ингаляционного поступления;

2) более приемлемой для населения считается модель трития, описывающая поступление трития в кровь в виде ОСТ, главным образом, после приема пищи, но также применяемая для ингаляции неопisanного органического материала, а также для перорального поступления или ингаляции некоторых конкретных тритиевых органических соединений;

3) для производства более актуальна общая модель МКРЗ, описывающая поступление трития через дыхательные пути человека, определяющая параметры абсорбции при ингаляции нерастворимых форм трития, используемых в промышленности, включая тритиды металлов.

Доза, рассчитанная по каждой из этих моделей, существенно отличается. Это связано как с различием в дозовых коэффициентах этих форм трития, так и временем выведения трития, содержащегося в этих формах из организма. В модели МКРЗ используется биологический полупериод выведения 10 дней для НТО и 40 дней для ОСТ [11, 12].

В настоящее время пока нет устоявшегося мнения о том, в каких формах тритий находится в организме человека. Наиболее часто встречаются публикации о том, что тритий в организме находится в виде НТО и только 3 % поступившего в организм трития в форме НТО трансформируется в ОСТ. Этой точки зрения и придерживается МКРЗ [6]. Однако в ряде публикаций [14, 15] отмечается, что если тритий поступает в организм в виде ОСТ, то доза может формироваться до 90 % за счет ОСТ. МКРЗ, обобщая имеющиеся данные посвященные трансформации ОСТ, поступающего в организм, придерживается мнения, что только 50 % этих соединений трансформируются в тканях, а 50 % выводятся в виде НТО [16, 17]. Обобщая эти данные, следует отметить, что роль ОСТ в формировании дозы еще недостаточно изучена, однако уже убедительно показано, что нельзя пренебрегать ОСТ, находящемся в организме человека, что в свою очередь требует на основе современных технологий разработки методов, позволяющих дифференцированно оценивать вклад в дозу различных соединений трития.

Для осуществления надзорных функций и предупреждения негативных воздействий на человека и окружающую среду введена система нормативов [18, 19]. Следует отметить, что их показатели для трития имеют достаточно большой разброс по странам, где осуществляются работы с возможным выходом этого радионуклида в воздух рабочей зоны производств и со сбросами и выбросами в окружающую среду. В частности, об этом позволяет судить норматив по тритию для питьевой воды. Так нормативы для питьевой воды для оксида трития колеблются от 100 до 7600 Бк/л [20]. Столь большая дисперсия свидетельствует, во-первых, о большой неопределенности в отношении отрицательного действия этого радионуклида на организм человека и, во-вторых, о разной нормативно-правовой базе в различных государствах.

Следует отметить, что нормирование трития, если речь идет о питьевой воде, в основном идет по его оксиду. В России этот показатель достаточно высокий (7600 Бк/л) [18] по сравнению с другими европейскими странами, а также рекомендациями международных организаций [21]. Особенность нормативно-законодательной базы такова, что в России в одной из не многих стран введен норматив по органическим соединениям трития. Правда он имеет отношение только к продуктам питания населения и не относится к персоналу. И вторая особенность, – в России запрещено законодательно разбавление ЖРО. Во многих странах с меньшими нормативными требованиями по содержанию трития таких требований нет.

Несмотря на различия в показателях трития и его соединений в окружающей среде в странах с развитой атомной энергетикой, в подземных водах, где идет депонирование этого радионуклида, его удельная активность примерно одинакова (табл. 1). Это говорит об одинаковой нагрузке на окружающую среду от радиационно-опасного объекта, независимо в какой стране он образовался и как организовано регулирование этого вопроса.

Таблица 1

Объемная активность трития и его соединений в объектах внешней среды

Объект	Вода питьевая (водопроводная), Бк/л	Вода из поверхностных источников, Бк/л	Вода подземная, Бк/л
Маяк [22–24]	до 200	20–2000	2000
Белоярская АЭС [22–]	до 25	20–600	–
РФЯЦ-ВНИИЭФ [25]	до 20	10–50	4200
ФЭИ [26]	до 130	10–400	1500
Braidwood АЭС (США) [27]	–	10–60	2150

2. Методическое обеспечение исследований по содержанию трития и его соединений в окружающей среде

Для проведения эффективного надзора за содержанием трития и его соединений в окружающей среде и изучения его поступления в организм человека актуальным является разработка технически простых, но высокоинформативных методов его определения с учетом форм, в которых он присутствует в окружающей среде и поступает в организм человека. В настоящее время разработана и используется на предприятиях ГК «Росатом» методика [28], позволяющая рассчитать дозу от содержания трития в организме персонала. Эта методика разработана на основе биокинетической модели поступления, накопления и выведения соединений трития из организма персонала при условии, что в организме тритий в основном содержится в форме НТО и только около 3 % в форме стабильного ОСТ [6].

Необходимость дифференцированного учета содержания трития в исследуемом объекте обусловлена существенным различием в биологической опасности форм, в которых он присутствует в окружающей среде. Это видно по существенному различию дозовых коэффициентов для форм трития, поступающих в организм человека. Величины дозовых коэффициентов, нормативно принятых в России, представлены в табл. 2

Таблица 2

Дозовые коэффициенты, нормативно принятые в России [19]

№ п/п	Формы трития	Величина дозового коэффициента Зв/Бк
Персонал		
1	Поступление с парами воды	$1,8 \cdot 10^{-11}$
2	Поступление в виде газа	$1,8 \cdot 10^{-15}$
3	Поступление газообразных органических соединений	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Население (критичная группа населения: дети 1–2 года)		
4	Поступление с воздухом	$2,7 \cdot 10^{-10}$
5	Поступление с пищей (неорганические соединения)	$4,8 \cdot 10^{-11}$
6	Поступление с пищей (органические соединения)	$1,2 \cdot 10^{-10}$

Таким образом до настоящего времени все дозиметрические расчеты проводились в предположении, что тритий поступает в организм только в виде НТО, эффективный период полувыведения которого принят равным 10 суткам (для взрослого) [11]. Позднее в литературе [29] были опубликованы данные о том, что пренебрежение ОСТ при дозиметрических расчетах, т. е. проведение расчетов по моделям, основанным только на характеристиках обменного трития, может приводить к недооценке дозы. Это в первую очередь связано с тем, что стабильный ОСТ дольше удерживается в организме (у взрослых эффективный период полувыведения составляет 40 суток), а во вторых его ОБЭ существенно выше, чем у НТО [30].

В настоящее время очень немногие страны, в частности Франция [31], осуществляют измерение ОСТ. Получаемые научные данные [32] свидетельствуют о том, что его анализ должен стать частью регулярного мониторинга в ближайшие несколько лет. Так материалы [32] Института ядерной и радиационной безопасности Франции (IRSN) убедительно показывают, что мониторинг трития в окружающей среде и на протяжении всей пищевой корзины, с использованием признанных научным сообществом методов, должен быть увеличен.

Исходя из вышеизложенного очевидно, что необходимо концептуально изменить подход по оценке дозы от трития и его соединений, взяв за основу оценку эффективной дозы, в зависимости от форм трития, поступающих в организм. В связи с этим в настоящее время задачей номер один является разработка подходов по определению форм трития, поступающих в организм персонала из воздуха рабочей зоны и с водой. При этом следует отметить, что в воде тритий может быть представлен, как в виде оксида, так и в виде различных соединений в гумусе, бактериях, в аэрозолях, карбонатах и различные органические молекулы. В воздухе тритий может быть представлен в газообразном виде (T_2 , НТ), в виде газообразных органических соединений (метан и т. д.), а во влаге воздуха – в виде оксида, аэрозолей, бактерий, карбонатов, органических молекул.

Остаются дискуссионными вопросы, в каких соотношениях соединения трития находятся в окружающей среде, в каких соотношениях они поступают в организм персонала, и в каких соотношениях они присутствуют в организме. Ответы на эти вопросы позволят более точно установить дозу от трития и его соединений.

По каждому из представленных выше направлений нами проведен цикл работ по поиску наиболее приемлемых и достаточно простых в рутинном использовании методов разделения в образцах ОСТ и НТО. На первом этапе формирования подходов, по дифференцированной оценке, дозы от трития была поставлена задача оценить содержание трития в его формах, присутствующих в воде, где основной задачей стало разделить оксид трития от его органических соединений [26] При этом наиболее актуальным является выделение ОСТ, как наиболее опасной для живого организма группы соединений трития. Для этих целей в настоящее время имеется необходимая приборная база. Однако, что касается определения и измерения различных форм трития, то здесь возникают определенные методические трудности.

2.1. Разработка методики и исследования по содержанию соединений трития в воде

Для выделения органических соединений широкое распространение получила хромато-масс-спектрометрия, сочетающая такой способ разделения смесей, как хроматография с одним из наиболее информативных методов определения структуры органических соединений – масс-спектрометрией. Однако основным его недостатком является трудоемкость и невозможность выделить НТО из анализируемого образца.

Для разделения содержащихся в воде ОСТ и НТО использована последовательная, двухкаскадная фильтрация проб при использовании угольного фильтра типа «Барьер», задерживающего частицы размером более 1 мкм, и мембранного, обратноосмотического фильтра ТиМ 1.ООС, задерживающего наночастицы размером более 0,1 нм. Последовательная, каскадная фильтрация для выделения ОСТ в нашей лаборатории была использована впервые, хотя сам принцип применяется в медицине (разделение крови) и гидрогеологии (разделение органических веществ – метод Б. Дюпре) достаточно давно.

Для оценки химических соединений трития в воде было проведено ряд исследований, направленных на оценку доли содержания трития в виде органических соединений [26]. В качестве исходного субстрата была взята вода из контрольной скважины (скважина № 005) в районе хранилища РАО ГНЦ РФ – ФЭИ им. А. И. Лейпунского, а также из мест выхода подземных вод на поверхность – озеро Старица и из водопроводной воды взятой на территории предприятия. Пробы отбирали в бутылки объемом 1,5 л в соответствии с методикой отбора проб для гигиенических исследований.

Перед измерением в каждой пробе предварительно определяли концентрацию гидрокарбоната (HCO_3^-) по методике определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов с использованием титрования соляной кислотой с добавлением метилоранжа, а также концентрацию органических веществ $C_{\text{орг}}$ по методике окисления с использованием KMnO_4 . Полученные результаты представлены в табл. 3 [26].

Далее проводили последовательную, двухкаскадную фильтрацию проб. Сначала угольным фильтром «Барьер», потом обратноосмотическим фильтром ТиМ 1.ООС с промежуточным измерением активности проб. Из полученных результатов (таблица 3) видно, что в фильтрате после фильтра ТиМ 1.ООС нет ни гидрокарбонатов, ни органических веществ и таким образом, если будет определяться тритий, то это НТО.

Для измерения активности трития в пробах был использован низкофоновый спектрометрический альфа-бета радиометр Tri-Carb 3180TR/SL. Следует отметить, что модель Tri-Carb 3180TR/SL обеспечивает анализ сверхнизкоактивных образцов, активность которых близка к фону (за фон взято содержание соединений трития в поверхностных водоемах в районе поселка Архангельское Московской области). МДА по тритию ~1 Бк/л. Tri-Carb 3180TR/SL зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений и допущен к применению в Российской Федерации.

Для разделения соединений трития в воде был использован следующий алгоритм:

- измерялась общая активность трития в исходной пробе (Бк/л);
- затем исследуемый образец воды пропускали через фильтр «Барьер» (с размерами пор 0,2 мкм), который позволяет задержать молекулы, составляющие гумус, крупные неорганические соединения, бактерии;
- активность полученного образца измеряли (Бк/л), этот образец содержит НТО и молекулы ОСТ с размером от 0,2 мкм до 0,1 нм, т. е. молекулы, которые являются такими органическими структурами, как спирты, эфиры,

предельные углеводороды и т. д., которые потенциально могут вступать в метаболические процессы в организме человека;

– полученный образец пропускали через фильтр типа ТиМ 1.ООС (размер пор составляет 0,1 нм). Если учесть, что размеры молекулы воды составляют 0,095 нм, то активность в фильтрате будет представлена только НТО;

– активность полученного фильтрата измеряли и получали активность, которая соответствовала НТО (Бк/л).

Таблица 3

Результаты химического анализа проб воды [26]

№ п/п	Проба	Концентрация гидрокарбонатов, мг/л	Концентрация органических веществ, мг/л
Вода из Скважины 005			
1	Исходная проба	910	16
	После фильтра «Барьер»	350	0
	После фильтра ТиМ 1.ООС	0	0
Вода из озера Старица			
2	Исходная проба	620	20
	После фильтра «Барьер»	150	0
	После фильтра ТиМ 1.ООС	0	0
Вода из водопровода, взятая на территории предприятия			
3	Исходная проба	610	26
	После фильтра «Барьер»	152	0
	После фильтра ТиМ 1.ООС	0	0

Из полученных результатов (табл. 4) видно, что третий в образцах, взятых из скважины, в основном связан с крупными молекулами органики (гумус, бактерии и т. д.), а также с карбонатами. Причем видно, что содержание НТО во всех образцах примерно одинаково. Также примерно одинаково содержание трития в карбонатах.

Таким образом, в исследованных образцах воды из Скважины 005, озера Старица и из водопроводной сети на территории предприятия НТО составляло только 2 %, 6 % и 23 %, соответственно, от общей активности в образце. Из этих результатов видно, что в основном тритий содержится в гумусе, бактериях и др. Проведенные исследования были положены в основу методики каскадной фильтрации разделения НТО и ОСТ в водных образцах [33]. По этой методике было проведено ряд исследований, целью которых была оценка содержания соединений трития в пробах воды, отобранной в районе расположения АЭС (Калининской, далее – КЛнАЭС, Балаковской, далее – БлАЭС) (табл. 5), а также ГНЦ РФ – ФЭИ и РФЯЦ-ВНИИЭФ. Из данных, представленных в табл. 5 видно, что в отобранных пробах воды, взятых в районе расположения отмеченных выше предприятий, основная доля из соединений трития приходится на его органические формы.

Таблица 4

Результаты измерений объемной активности трития в образцах проб воды [26]

№ п/п	Проба	Объемная активность трития, Бк/л	Погрешность, ±%
Вода из Скважины 005			
1	Исходная проба	1450	4,7
	После фильтра «Барьер»	78,0	5,6
	После фильтра ТиМ 1.ООС	28,1	6,4
Вода из озера Старица			
2	Исходная проба	398	6,2
	После фильтра «Барьер»	42,5	6,8
	После фильтра ТиМ 1.ООС	22,2	6,2
Вода из водопровода, взятая на территории предприятия			
3	Исходная проба	131	6,0
	После фильтра «Барьер»	75,7	7,8
	После фильтра ТиМ 1.ООС	29,4	12,2

Таблица 5

Содержание оксида трития в исследованных пробах воды, взятых в районе расположения предприятий ГК Росатом

№ п/п	Место отбора пробы	Этап измерения	Объемная активность трития в пробе, Бк/л
1	Скважина 005 (под хранилищем РАО (ФЭИ)) [26]	Исходная проба (НТО+ОСТ)	1450
		Проба после нанопольтра (НТО)	28
2	Скважина 144 (в 100 м от хранилища РАО (ФЭИ)) [26]	Исходная проба (НТО+ОСТ)	73
		Проба после нанопольтра (НТО)	26
3	Вода из озера Старица (в 150 м от хранилища РАО (ФЭИ)) [26]	Исходная проба (НТО+ОСТ)	398
		Проба после нанопольтра (НТО)	21
4	Поверхностная вода из р. Саровка	Исходная проба (НТО+ОСТ)	15
		Проба после нанопольтра (НТО)	4
5	Оз. Удомля, д. Ряд (КлнАЭС)	Исходная проба (НТО+ОСТ)	50
		Проба после нанопольтра (НТО)	3
6	Скважина 21 (КлнАЭС)	Исходная проба (НТО+ОСТ)	121
		Проба после нанопольтра (НТО)	11
7	Шламоотвал (брызгальный бассейн) (БлАЭС)	Исходная проба (НТО+ОСТ)	322
		Проба после нанопольтра (НТО)	42
8	Пруд-охладитель (БлАЭС)	Исходная проба (НТО+ОСТ)	100
		Проба после нанопольтра (НТО)	12
9	Пруд-охладитель (БлАЭС)	Исходная проба (НТО+ОСТ)	101
		Проба после нанопольтра (НТО)	5

Примечание. Пробы 4–9 отобраны описанным выше методом, как и пробы 1–3 для проведения радиационных гигиенических исследований.

2.2. Разработка методики и исследования по содержанию трития и его соединений в воздухе

Как отмечено выше, ведущим фактором в формировании дозы от трития и его соединений у персонала, является их содержание в воздухе, где в отличие от воды тритий может присутствовать в газообразной форме, в виде НТО и ОСТ. При этом необходимо провести дифференцированную оценку содержания трития (в газообразной форме, НТО и ОСТ) в воздухе.

Для отбора проб воздуха в настоящее время широкое распространение получил метод барботирования, реализованный в расходомере-пробоотборнике трития и углерода-14 «TASC-НТ-НТО-С14» (производства Overhoff Technology Corporation, США, номер в Госреестре 56259-14) [34], позволяющий выделить тритий, находящийся в газообразном соединении (НТ, T_2 , CH_3T , НТ и т. д.), от трития, находящегося в соединениях (НТО и ОСТ).

В соответствии с методикой, представленной разработчиком [34] тритий собирается с использованием двухстадийного процесса в каскад пробирок. Каждая стадия для сбора субстрата имеет по три пробирки. В первых трех пробирках собирается тритий, находящийся в соединениях (НТО и ОСТ), присутствующих в воздухе и которые способны переходить в воду. Далее воздух, очищенный от соединений, способных переходить в воду попадает на систему, где тритий, находящийся в газообразной форме, окисляется. При этом расщепляются и окисляются все газообразные соединения, содержащие тритий и этот окисленный тритий в виде НТО, собирается во втором наборе пробирок. Однако, как видно из представленной разработчиком методики [34], расходомер-пробоотборник трития и углерода-14 «TASC-НТ-НТО-С14» не позволяет осуществлять разделение НТО и ОСТ, что определило необходимость поиска методического решения, которое позволило бы осуществить эту процедуру. Таким решением стало использование, описанной выше методики двухкаскадной фильтрацией проб.

Измерения трития в газообразной форме и в форме его соединений позволяет установить содержание трития в газообразной форме и в форме НТО от ОСТ. На следующем этапе идет разделение НТО от ОСТ. С учетом того, что воздух содержит влагу, в которой растворены аэрозоли и различные молекулы, включая и органические, поэтому для установления содержания НТО и ОСТ в этом случае необходимо, извлечь эту взвесь (воду и частицы пыли) из воздуха.

Однако при отработке метода дифференцированной оценки содержания трития и его соединений в воздухе возникла временная проблема. Разработчик прибора «TASC-НТ-НТО-С14» гарантирует приемлемую погрешность измерений в том случае, если отбор пробы осуществляется в течение недели. Это не применимо при проведении санитарно-гигиенических исследований и при проведении контрольных измерений службой РБ предприятия. Приемлемым должно быть время не более 60–90 минут. Как показывают литературные данные такой промежуток времени возможен, если при отборе проб воздуха использовать технологию фазового изотопного обмена [35]. В основе технологии лежит равновесный процесс:



При этом фазовый изотопный обмен имеет константу равновесия $\alpha_{t=298\text{K}} = 1,09$. Использование платинового катализатора существенно повышает эту величину. При этом воздух рабочей зоны содержащий НТО и ОСТ, обменивается с протием воды и образует оксид трития, который собираются в первую виалу. Не взаимодействует с водой газообразный тритий и тритид метана, которые поступают в конвертор, где нагреваются и окисляются на *Pt* катализаторе и уже в виде оксида собирается во вторую виалу. По активности трития измеренной в этих виалах определяется раздельно содержание газообразного трития и его соединений (НТО и ОСТ). Этот способ анализа состава воздуха рабочей зоны, как отмечено выше перспективен, однако еще недостаточно изучен и требует дополнительных исследований по анализу собираемых форм трития.

Таким образом на основе пробоотборника «TASC-НТ-НТО-С14», а также метода конденсации была разработана методика дифференцированной оценки трития и его соединений в воздухе [36]. Используя разработанную методику, нами были проведены исследования воздуха рабочей зоны на предприятии, где по характеру работы в воздухе рабочей зоны присутствует тритий и его соединения [37].

Полученные данные свидетельствуют о том, что в воздухе рабочей зоны 74 % составляют соединения трития (НТО и ОСТ) и 26 % трития было в газообразном состоянии. При этом из соединений трития 34 % это НТО и 66 % это ОСТ. Другими словами – на долю трития в воздухе рабочей зоны находящегося в газообразном состоянии приходится 26 %, ОСТ – 49 % и НТО – 25 %. Таким образом, видно, что подавляющее влияние на формирование дозы от трития в производственных условиях, поступившего в организм с воздухом, оказывают ОСТ.

3. Оценка биологической опасности органически связанных форм трития

По данным опубликованным в докладе Генеральной Ассамблеи ООН 2016 года, посвященного биологическим эффектам трития [6] значение коэффициента ОБЭ для трития и его соединений, составляет от 1 до 3,5. При этом дозовый коэффициент для НТО, согласно этой публикации [6] при хроническом поступлении (в данном случае неважно при ингаляционном или пероральном) равен $1,8 \cdot 10^{-2}$ (мкЗв/год)/(Бк/л), а для ОСТ составляет величину от 4,2 до $7,6 \cdot 10^{-2}$ (мкЗв/год)/(Бк/л) в зависимости от типа органического соединения. Эти данные свидетельствуют об отсутствии до настоящего времени устоявшегося мнения о величине дозового коэффициента для ОСТ. Однако данные о ведущей роли ОСТ в формировании дозы, получаемой при дыхании на рабочих местах, воздухом, содержащим соединения трития, определяют

необходимость оценить коэффициент относительной биологической эффективности для ОСТ. С этой целью нами проведены сравнительные исследования повреждающего действия рентгеновского излучения, НТО и ОСТ на мезенхимальных стволовых клетках, где рентгеновское излучение взято в качестве эталонного. При этом основным параметром оценки было наличие двух нитевых разрывов (далее – ДР) в ДНК.

Следует отметить, что в последние десятилетия стремительно развиваются высокочувствительные методы косвенной оценки изменений количества ДР ДНК, основанные на иммуноцитохимическом анализе белков, участвующих в репарации ДР ДНК. Образующиеся во время репарации ДР комплексы представляют собой сложные динамические микроструктуры, состоящие из тысяч копий белков, которые визуализируются после иммуноцитохимического окрашивания в виде ярких точек, из-за чего и получили в литературе название фокусов белков репарации. Полагают, что один фокус соответствует сайту репарации одного ДР. Наибольшую популярность получил иммуноцитохимический анализ фокусов фосфорилированного корового гистона H2AX (γ H2AX). Фосфорилирование H2AX осуществляется киназами ATM, ATR и DNA-PK в ответ на образование ДР и свидетельствует о его распознавании. Показано, что при воздействии редкоионизирующего излучения один фокус γ -H2AX соответствуют одному ДР ДНК.

Целью наших исследований стало изучение количественных изменений маркера ДР ДНК – фокусов γ H2AX в культивируемых мезенхимальных стволовых клетках человека при воздействии ^3H -тимидина, оксида трития и в качестве сравнения рентгеновское излучение.

Облучение клеток рентгеновским излучением проводили на рентгеновской биологической установке РУБ РУСТ-М1 (Россия), оснащенной двумя рентгеновскими излучателями, при мощности дозы 40 мГр/мин, напряжении 100 кВ, токе 0,8 мА, фильтре 1,5 мм Al. После облучения клетки инкубировали в стандартных условиях CO_2 инкубатора в течение 0,5 ч [38].

Для инкубации клеток с соединениями трития к питательной среде добавляли стерильный раствор ^3H -тимидина или НТО с различной удельной активностью (конечная активность 50–800 МБк/л и инкубировали в стандартных условиях CO_2 -инкубатора в течение 24 ч по той же методике.

На первом этапе исследования нами была проведена оценка биологической опасности оксида трития в сравнении с рентгеновским излучением. Дозу, полученную клетками от оксида трития, рассчитывали исходя из того, что он, по литературным данным [6], распределяется в клетке равномерно. В случае гомогенно распределенного β -излучения, используя среднее значение энергии спектра, мощность дозы β -излучения в слое мягкой биологической ткани бесконечной толщины и протяженности $\dot{D}_\infty$ рассчитывается по формуле [39]:

$$\dot{D}_\infty = 5,7 \cdot 10^{-7} q < E > \text{ Гр/ч,}$$

где q – удельная активность, Бк/мл, $< E >$ – средняя энергия бета-частиц, МэВ – $(5,68 \cdot 10^{-3})$.

При этом доза равна $D = \dot{D}_\infty t$ (Гр), где t – время облучения, ч.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что зависимость изменений количества образующихся фокусов γH2AX от дозы β -излучения оксида трития описывается уравнением $y = 2,52 + 6,70x$ ($R^2 = 0,97$), а от рентгеновского излучения $y = 2,64 + 0,06x$ ($R^2 = 0,96$).

Графически эти зависимости представлены на рис. 1, где y – количество фокусов γH2AX в клеточном ядре, а x – сформированная доза.

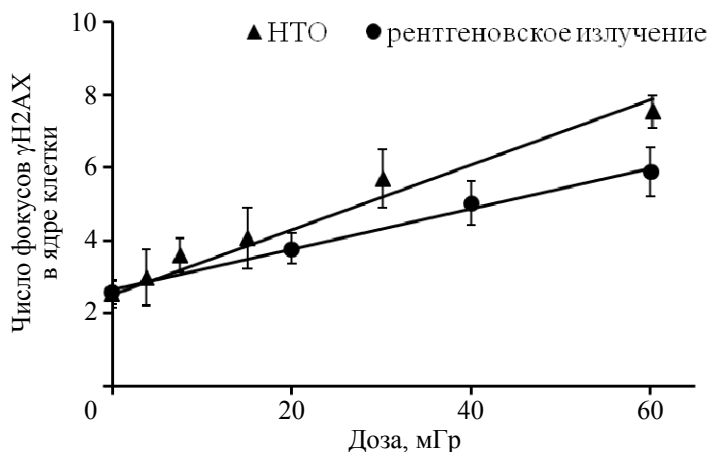


Рис. 1. Дозовые зависимости образования фокусов γH2AX в МСК человека при воздействии оксида трития (НТО) и рентгеновского излучения

При описании дозовых зависимостей линейными уравнениями ($y = a + bx$) угловой коэффициент b отражает прирост эффекта на единицу дозы. Сравнение угловых коэффициентов b двух дозовых зависимостей, полученных для разных типов воздействий, показывает насколько одно из них, более выражен по отношению к другому.

Полученные расчеты свидетельствуют о том, что в изученном дозовом диапазоне относительная биологическая эффективность (далее – ОБЭ) оксида трития может превышать рентгеновское излучение в 1,6 раза. Полученное значение хорошо согласуется с литературными данными [40, 41].

Зависимость изменений количества фокусов γH2AX от удельной радиоактивности ^3H -тимидина описывается линейным уравнением $y = 2,21 + 43,45x$ ($R^2 = 0,96$), где y – количество фокусов γH2AX в клеточном ядре, а x – удельная радиоактивность трития. Графически эти зависимости представлены на рис. 2.

В случае ^3H -тимидина принять допущение о гомогенном распределении в объеме клеточного ядра не представляется нам корректным, т. к. необходимо проводить расчеты доз с позиций микродозиметрии и его гетерогенного распределения в клеточном ядре. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в диапазоне удельной радиоактивности 50–800 МБк/л количественный выход ДР ДНК при воздействии ^3H -тимидина ~ в 2–5 раза выше, чем при воздействии оксида трития. Таким образом, в очень грубом приближении доза при воздействии ^3H -тимидина для исследуемой культуры клеток

может быть выше в 8 раз по сравнению с рентгеновским излучением. Для определения более точного значения ОБЭ необходимо провести исследования с позиции микродозиметрии и гетерогенного распределения ^3H -тимидина в клеточном ядре.

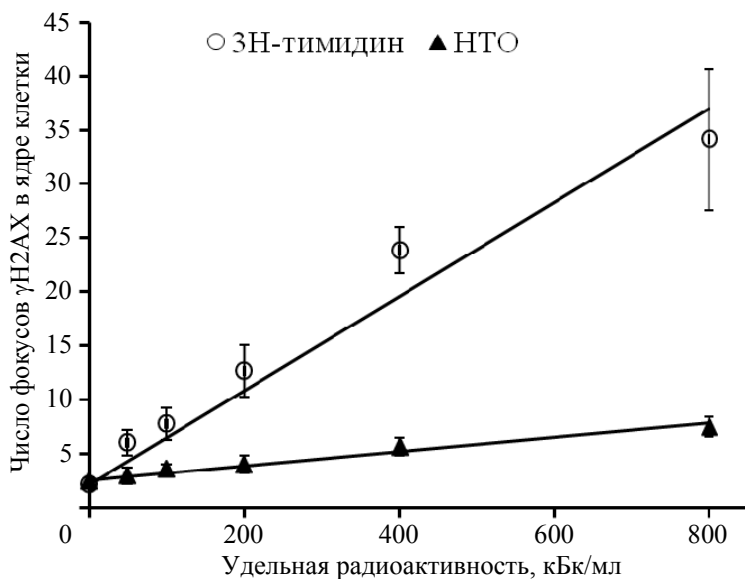


Рис. 2. Зависимость образования фокусов γH2AX в МСК человека от удельной радиоактивности ^3H -тимидина и оксида трития (НТО)

Выводы

1. Данные, полученные в ходе проведенных исследований, свидетельствуют о том, что органические формы трития вносят существенный вклад в общее поступление трития в организм персонала. Это определяет необходимость подходить к оценке дозы с учетом долей всех форм трития, которые могут быть на конкретном рабочем месте.

2. Комплексный подход, с использованием разработанных методик по определению трития в воздухе рабочей зоны и в воде, позволяет разделять тритий в газообразной форме, в форме оксида и в форме органических соединений. Это обеспечивает дифференцированный подход к оценке дозы от трития.

3. Полученные нами данные о содержании ОСТ в воздухе рабочей зоны определяют необходимость оценки вклада органических соединений трития в дозу.

4. Результаты, установленные на модели мезенхимальных стволовых клеток, свидетельствуют о том, что ОБЭ ОСТ существенно выше, чем у НТО.

Список литературы

1. Кочетков О. А., Монастырская С. Г., Кабанов Д. И. Проблемы нормирования техногенного трития (обзор) // Саратовский научно-медицинский журнал. 2013, т. 9, Т4, с. 815–819.
2. Jacobs, D. G. Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, Tennessee, 1968.
3. Guétat P., Douche C. Hubinois JC (2008). Le tritium et l'environnement: sources, mesures et transferts. Radioprotection т.43: с. 547–569.
4. Yoon S., Ha W. H., Lee S. S. Tritium analysis of urine samples from the general Korean public. Appl Radiat Isot 81: 276–278 (2013).
5. Chebotina, M. Y., Nikolin O. A. The current tritium concentrations in human urine in the area of nuclear fuel cycle facilities. Dokl Biol Sci 447(6): 390–391 (2012).
6. UNSCEAR. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly. Annex C. Biological effects of selected internal emitters –Tritium. UNSCEAR 2016 Report. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations, New York, 2016.
7. Diabate, S. and S. Strack. Organically bound tritium. Health Phys 1993, 65(6): 698-712
8. Rochalska, M., Szot Z. The incorporation of organically-bound tritium of food into some organs of the rat. Int J Radiat Biol Relat Stud Phys Chem Med 1977, 31(4): 391–395.
9. Saito M., Ishida M. R., Travis C. C. Dose-modification factor for accumulated dose to cell nucleus due to protein-bound ^3H . Health Phys 1989, 56(6): 869–874.
10. Kim S. B., Baglan N., Davis P. A. Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment. J Environ Radioact 2013, 126: 83–91.
11. ICRP. Limits for intakes of radionuclides by workers. ICRP Publication 30 (Part 3). Annals of the ICRP 6 (2–3). International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 1981.
12. ICRP. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 4. Inhalation dose coefficients. ICRP Publication 71. Annals of the ICRP 25 (3–4). International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 1995.
13. ICRP. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. Ingestion dose coefficients. ICRP Publication 67. Annals of the ICRP 23 (3–4). International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 1993.

14. Balonov M. I. Tritium dosimetry and standardization [Dozimetriya i normirovanie tritiya]. Ehnergoatomizdat 16: 152 (1983).
15. Balonov M. I., Muksinova K. N., Mushkacheva G. S. Tritium radiobiological effects in mammals: review of experiments of the last decade in Russia. Health Phys 1993 65(6): 713–726.
16. ICRP. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 1. ICRP Publication 56. Annals of the ICRP 20 (2). International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 1990,
17. ICRP. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. Ingestion dose coefficients. ICRP Publication 67. Annals of the ICRP 23 (3–4). International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford, 1993.
18. СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010).
19. СП 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99/2009) утверждены ГГЦБ РФ 07.07.09 г.
20. Научный комитет ООН по действию атомной радиации. Пятьдесят девятая сессия Вена, 21–25 мая 2012 г. Биологическое действие некоторых внутреннего выбросов А. Тритий.
21. Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water. Published by the Canadian Nuclear Safety Commission CNSC Catalogue number INFO-0766, 2008.
22. Chebotina, M. Y., Nikolin O. Tritium water bodies in the area of PA Mayak. Radiation Safety Issues 1: 79–84 (2005). (Russian).
23. Kazachenok, N., Kostyuchenko V., Popova I. et al. Contemporary levels of radioactive contamination of environmental objects at EURT and other territories in the area of PA Mayak influence. Radiation Safety Issues 1: 33–48 (2014). (Russian).
24. Soyfer V. N., Goryachev V., Vakulovsky S. et al. Tritium Studies of Russia's Natural Waters. Geos, Russia, 2007. (Russian).
25. Катрич И. Ю. Мониторинг трития в природных водах СССР (России). Автореферат дисс. на соискание докт. геогр. наук. г. Обнинск, ГУ Институт глобального климата и экологии Росгидромета, 2009 г., с. 43.
26. Кабанов Д. И., Кочетков О. А., Фомин Г. В., Вайзер В. И., Веселов В. М. К обоснованию контроля органически связанного трития в окружающей среде ядерных установок // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2012, вып. 1, с. 17–22.
27. ATOMINFO.RU, опубликовано 30.06.2011.
28. Методические указания МУ 2.6.1.15-02 «Тритий и его соединения. Контроль величины индивидуальной эффективной дозы внутреннего облучения при поступлении в организм человека».

29. ICRP, 2016. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 2. ICRP Publication 134. Ann. ICRP 45(3/4), 1–352.
30. Воробьева Н. Ю., Кочетков О. А., Пустовалова М. В. и др. Сравнительные исследования образования фокусов уН2АХ в мезенхимных стволовых клетках человека при воздействии 3Н-тимидина, оксида трития и рентгеновского излучения // Клеточные технологии в биологии и медицине, 2018, N 3, с. 205–208.
31. Pointurier F., Baglan N., Alanic G., Chiappini R. Determination of organically bound tritium background level in biological samples from a wide area in the south-west of France. Journal of environmental radioactivity. 2003, vol. 68, p. 171–189.
32. Baglan N., Kim S. B., Cossonnet C., Croudace I. W., Fournier M., Galeriu D., Warwick P. E., Momoshima N., Ansoborlo E. Organically bound tritium (OBT) behaviour and analysis: outcomes of the seminar held in Balaruc-les-Bains in May 2012 // Radioprotection 2013, vol. 48, N 1, p. 127–144.
33. Методические указания по методам контроля. МУК 4.3. 044-2012. «Методика определения объемной активности органических и неорганических соединений трития в водных объектах методом жидкосцинтилляционной спектрометрии». Аттестована ФГУП «ВНИИФТРИ». Свидетельство об аттестации методики радиационного контроля № 40090.2В370 от 20 марта 2012 года.
34. Методика МТ 1.2.1.15.002.0238-2014 «Выполнение измерений при радиационном контроле трития и углерода-14 в помещениях АЭС с применением расходомера-пробоотборника TASC-НТ-НТО-С14 (МВК)». Аттестована ФГУП «ВНИИФТРИ». Свидетельство об аттестации № 40063.4Д199/01.00294-2010 от 14 мая 2014 года. Зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по ОЕИ № Ф.1.40.2014.18213.
35. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б., Пак Ю. С., Марунич С. А., Букин А. Н. Фазовый изотопный обмен воды как метод детритизации газов // Теоретические основы химической технологии, 2013, т. 47, № 1, с. 54–61.
36. МУК 4.3.047 – 2017 «Методика определения концентрации органических и неорганических соединений трития в воздухе окружающей среды и производственных помещений».
37. Барчуков В. Г., Кочетков О. А., Фомин Г. В., Кабанов Д. И., Иванов Е. А. Распространение трития и его соединений воздушным путем при нормальных условиях эксплуатации Балаковской АЭС // АНРИ, 2016, № 1, с. 49–54.
38. Прилепский А. Ю., Дроздов А. С., Богатырев В. А., Староверов С. А. Методы работы с клеточными культурами и определение токсичности наноматериалов – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 43 с.
39. Radiation Dosimetry (Hine G. J., Brownell G. L., eds.). 1956. Academic Press, New York.
40. Kozlowski R., Bouffler S. D., Haines J. W., Harrison J. D., Cox R. In utero haemopoietic sensitivity to alpha, beta or X-irradiation in CBA/H mice. International journal of radiation biology. 2001; 77(7): 805–815.

41. Little M. P., Lambert B. E. Systematic review of experimental studies on the relative biological effectiveness of tritium. Radiation and environmental biophysics. 2008; 47(1): 71–93.

A differentiated approach to the intake evaluation of tritium and its compounds in the human body

V. G. Barchukov

State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical
Center of Federal Medical Biological Agency (SRC-FMBC)
barchval@yandex.ru

This paper deals with main properties of tritium affecting its radiotoxicity. Three forms of tritium are described. Each form has its inherent ability to form an internal dose. This determines the need for a quantitative assessment of each of the forms in the air of the working area. For this purpose, the relevant methods have been developed and described in this paper. Based on these methods, the assessment of tritium forms in the air of the working area of nuclear power plants became possible. Also, the paper presents the results of experimental evaluation of relative biological effectiveness for tritium oxide and [3H]-thymidine. It was shown that tritium caused an order of magnitude more DNA disorders, compared with a similar x-ray dose.

УДК 614.841.4:621.039

Исследования и разработки в области безопасности тритиевых технологий

**Л. Ф. Беловодский, В. Г. Киселёв, М. С. Панюшкин,
Л. К. Поротников**

Всероссийский НИИ Автоматики им. Н. Л. Духова, г. Москва, Россия
vniia4@vniia.ru

Рассмотрены проблемы выбросов техногенного трития в окружающую среду в результате аварий. Особое внимание обращено на пути воздействия трития на человеческий организм и опасности органически связанного трития. Даны классификация и категорирование радиационных аварий. Большая часть статьи посвящена методам ликвидации последствий аварий, мер безопасности в процессе ликвидации, техническому и приборному оснащению ликвидаторов. Материал статьи может быть полезен специалистам в области радиационной безопасности.

Потенциальные источники поступления техногенного трития в окружающую среду при аварии

Основными видами деятельности человека, при которых в обращении находятся значительные количества трития, являются:

- разработка и производство ядерного оружия [1];
- производство электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС) (как побочный продукт) и переработка облученного топлива на радиохимических заводах [2, 3];
- научные исследования в области термоядерного синтеза. Перспектива создания термоядерного реактора привела к интенсификации научных исследований и созданию различных установок, на которых отрабатываются технологическое оборудование для работ с тритием [4], моделируются процессы взаимодействия трития с конструкционными материалами [5], исследуется поведение трития в окружающей среде [6] и др.;
- научные исследования:

- заполнение микромишеней для термоядерного синтеза с лазерным удержанием дейтерий-тритиевой смеси [7];
- создание оборудования и проведение исследований мюонного катализа при высоких давлениях и температурах изотопов водорода [8–11];
- создание твердотельных мишеней нейтронных генераторов [12];
- использование трития в фундаментальной науке (поиск магнитного момента [13] и массы [14] нейтрино, исследование нейтронно-избыточных ядер на границе нейтронной стабильности [15, 16] и др. [11, 16]);
- научные исследования и эксплуатация установок по извлечению и локализации трития из жидких и газообразных сбросов. Эта проблема актуальна в любой сфере деятельности, где приходится сталкиваться с большими количествами трития [11, 17, 18].

Незначительные количества трития используются также в научных исследованиях, где тритий используется в качестве изотопной метки (медицина, биология, физика, химия).

Виды деятельности и количества трития, находящегося в обращении представлены в табл. 1.

Таблица 1

Образование техногенного трития

Источник образования техногенного трития	Вид деятельности	Количество трития в работе	Примечание
1	2	3	4
Ядерные реакторы АЭС: тяжеловодный реактор (мощностью 3 ГВт)	Производство электроэнергии	26000 ТБк/год (~73 /год)	Остается в топливе [2] 95–99 %Т диффундирует в теплоноситель [2] Концентрация трития в воде 0,4 ТБк/л (11 Ки/л) [2]
реактор другого типа (мощность 3ГВт) – в топливе:		5550–22200 ТБк/год (0,15–0,60 МКи/год)	
РБН		55–115 ТБк/т (1,5–3,1кКи/т)	
ВВЭР и РМБК		26 ТБк/т (7,0кКи/т)	
– в теплоносителе (H ₂ O, D ₂ O, He) и замедлителе (графит, D ₂ O): гелиевый теплоноситель; тяжеловодный реактор		2100 ТБк/ГВт(э) (5,9 г/ГВт(э)) 2,2·10 ⁴ ТБк/ГВт(э) (62 г/ГВт(э))	

Окончание табл. 1

1	2	3	4
Ядерные реакторы с каскадом термодиффузионных колонн	Производство трития и его конечное концентрирование для военного и мирного использования	$4,4 \cdot 10^8$ Бк/сут ($1,2 \cdot 10^{-2}$ Ки/сут) на 1 МВт тепловой мощности	[3]
Заводы по переработке облученного топлива	Переработка отработавших ТВЭЛОВ	$4 \cdot 10^4$ ТБк/год (110 г/год) для завода производительностью 1500 т/год	[2]
Заводы ядерного оружейного комплекса	Производство ядерных боеприпасов	$1,6 \cdot 10^8$ ТБк (450 кг) поступило в атмосферу в результате испытаний ядерного оружия	[1,3]
Korea Hydro & Nuclear Power (Южная Корея)	Очистка теплоносителя CANDU реакторов	259 ПБк/год (728 г/год)	[19]
Научные центры и лаборатории:			
LANL's Weapons Engineering Tritium Facility (WETF)	Исследования в интересах военных программ США	Категория опасности ядерных установок 2, более 30 г [20]	[21]
Savannah River National Laboratory (SRNL)	Извлечение трития из литиевых сборок, изготовление тритиевых компонент для ядерных боеголовок, исследования в интересах военных и мирных программ США	1,5–2 кг [1]	[22]
Tritium Laboratory, Karlsruhe – TLK (Германия)	Исследования по термоядерному синтезу, эксперимент KATRIN [14]	$1,4 \cdot 10^4$ ТБк (40 г)	[23]
Chalk River Nuclear Laboratory, Ontario (Канада)	Поставка трития заказчикам, исследования систем газоочистки, создание тритиевых батареек и др.	$3,6 \cdot 10^4$ ТБк (100 г)	[24]
РФЯЦ, Саров (Россия)	Моделирование топливного цикла ИТЭР	$3,6 \cdot 10^4$ ТБк (100 г)	[25]

Анализ данных, приведенных в табл. 1, а также информация о количестве трития доступного для термоядерных реакторов [26], позволяют сделать вывод, что в обращении находятся (10–30) кг трития. Тритий присутствует как в газовых смесях, так и в жидких сбросах. В случае разгерметизации установок и трубопроводов большая часть трития окажется в рабочем помещении. Для сбора жидких отходов в случае аварии обычно предусматриваются специальные емкости. Для удаления газообразного трития предусматривается мощная вентиляция. При работающей вентиляции основная масса выделившегося трития (90 %) удаляется из помещения, обеспечивая безопасный доступ персонала в рабочее помещение.

2. Факторы опасности при авариях с тритием

Специфика в организации безопасности работ с тритием и его соединениями обусловлена физико-химическими свойствами этого радионуклида.

Тритий (Т, НТ, DT) – радиоактивный изотоп водорода – является чистым бета излучателем со средней энергией β -частицы $\bar{E}_\beta = 5,6$ кэВ (максимальная энергия β -частицы $E_{\beta \max} = 18,6$ кэВ). В нормальных условиях тритий – это газ, поэтому он легко проникает через герметизирующие барьеры технологического оборудования (металлы, стекло, пластмассы, резины). Кроме того, при наличии кислорода и влаги, тритий окисляется до НТО или T_2O (тритиевая вода) под действием собственного излучения [3].

Бета-частицы трития полностью поглощаются роговыми слоями кожи, поэтому внешнее облучение организма излучением трития и его соединений не представляет опасности. Следовательно, нет необходимости в специальной защите от излучения при работе с тритием и его соединениями. Однако попадание трития в организм представляет опасность, поэтому необходимо защищать персонал от попадания внутрь организма самого трития, его оксида (паров НТО) и тритийсодержащих аэрозолей [3].

Тритий, его оксид и аэрозоли могут поступать в организм с загрязненным воздухом через органы дыхания (ингаляционным путем), с питьевой водой и пищей (через желудочно-кишечный тракт), а также через кожу тела (перкутанно).

Тритий считается радионуклидом низкой токсичности. Экспериментально определенная по многим тестам относительная биологическая эффективность (ОБЭ) излучения трития лежит в пределах 0,7–2,4 [27].

Из-за низкой растворимости газообразного трития (НТ, DT, T_2) в жидкой фазе организма обычно считают, что его оксид (НТО) представляет большую биологическую опасность, чем (газообразный) тритий.

Опасность газообразного трития в 10000 раз меньше опасности оксида. Только незначительная доля газообразного трития (0,04–0,10 %) задержива-

ется в организме вследствие непосредственного растворения и биологического окисления. При вдыхании же оксида трития организмом усваивается (в легких) до 100 % оксида [27].

При поступлении через желудочно-кишечный тракт НТО также практически полностью задерживается в организме [27].

Скорость поступления НТО в организм через кожный покров близка к его скорости поступления через легкие [27].

При поступлении трития и НТО в организм происходит изотопный обмен радионуклида с водородом, входящим в органические структуры. Доля обменивающегося с водородом трития составляет 0,5–4,0 %. Однако при хроническом поступлении трития эта доля может достигать 10 % [27].

Хроническое поступление трития в форме НТО в организм приводит к внедрению его в органические структуры. Данные, полученные по результатам анализа тканей 52 оленей (сердце, печень, почки, селезенка, мозг, мышцы), свидетельствуют о том, что отношение количества атомов трития к атомам H_2 как в жидкой фазе, так и в сухой ткани есть постоянная величина. Включение трития в органические молекулы приводит к тому, что фактическая доза облучения, получаемая организмом, увеличивается в 1,4–1,5 раза по сравнению с дозой, обусловленной тритием в жидкой фазе организма [3].

Наличие связанного тканями трития (ОСТ – органически связанного трития) приводит к тому, что выведение его из организма описывается функцией не с одним, а с тремя экспоненциальными участками. Вначале происходит интенсивное выведение трития ($T_{эф} \sim 10$ суток), которое связано с водным обменом организма. Скорость выведения ОСТ зависит от вида органа и ткани, эффективный период полувыведения превышает 5 лет [28]. В [28] описаны два случая, в которых наблюдали средний и длительный периоды полувыведения трития. В одном случае периоды равнялись 21 и 280 суткам, а в другом – 33 и 2020. По данным [29] ОСТ выводится с периодами полувыведения 550 и 2020 суток. По данным [30], длительный период полувыведения равен 230–255 суткам.

Помимо действия β -излучения трития, которое поглощается тканью тела в локализованной области, превращение трития в гелий-3 также может приводить к биологическим эффектам.

По мере развития атомной промышленности и изучения биологического действия трития и его соединений изменялись и нормы радиационной безопасности (табл. 2), и основные дозовые пределы облучения работников (табл. 3).

Классы работ с тритием представлены в табл. 4.

Таблица 2

Эволюция норм радиационной безопасности по тритию

Радионуклид	Дозовый коэффициент, Зв/Бк	Предел годового поступления ПГП перс.,	Допустимая среднегодовая объемная активность ДОО перс.	Источник
Тритий	—		$2,0 \cdot 10^{-8}$ Ки/л ($7,4 \cdot 10^5$ Бк/м ³)	[31]
Тритий-газ	—	$4,8 \cdot 10^5$ мКи/год ($1,78 \cdot 10^{10}$ Бк/год)	$2,0 \cdot 10^{-6}$ Ки/л ($7,4 \cdot 10^7$ Бк/м ³)	[32]
НТО или T ₂ O		$1,2 \cdot 10^3$ мКи/год ($0,44 \cdot 10^8$ Бк/год)	$4,8 \cdot 10^{-9}$ Ки/л ($1,78 \cdot 10^5$ Бк/м ³)	
Газ НТО или T ₂ O	—	$4,8 \cdot 10^5$ мКи/год ($1,78 \cdot 10^{10}$ Бк/год)	$2,0 \cdot 10^{-6}$ Ки/л ($7,4 \cdot 10^7$ Бк/м ³)	[33]
		($0,44 \cdot 10^8$ Бк/год)	$4,8 \cdot 10^{-9}$ Ки/л ($1,78 \cdot 10^5$ Бк/м ³)	
Оксид (НТО, DTO, T ₂ O)	—	$2,0 \cdot 10^4$ мКи/год ($7,4 \cdot 10^8$ Бк/год)	$1,0 \cdot 10^{-8}$ Ки/л ($3,7 \cdot 10^5$ Бк/м ³),	[34]
Газ (ТН, TD, T ₂)		$1,5 \cdot 10^8$ мКи/год ($8,32 \cdot 10^{10}$ Бк/год)	$6,0 \cdot 10^{-5}$ Ки/л ($2,22 \cdot 10^9$ Бк/м ³)	
Пары тритированной воды НТО, DTO, T ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^9$ Бк/год	$4,4 \cdot 10^5$ Бк/м ³	[35, 36]
Газ (НТ, DT, T ₂)	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{13}$ Бк/год	$4,4 \cdot 10^9$ Бк/м ³	
Тритированный метан	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{11}$ Бк/год	$4,4 \cdot 10^7$ Бк/м ³	

Таблица 3

Эволюция основных дозовых пределов облучения для профессиональных работников в СССР/России

Дата утверждения документа, №№	Наименование документа	Дозовые пределы
24.08.1948	Общие санитарные нормы и правила по охране здоровья работающих на объектах А и Б	0,1 Р/день (30 Р/год) при аварии – 25 Р за 15 мин
10.02.1950	Временные общие санитарные нормы и правила по охране здоровья работающих с РВ	30 Р/год при аварии – 25 Р за 15 мин
11.04.1954	Санитарные нормы проектирования предприятий и лабораторий	15 Р/год (0,05 Р/день) при аварии – 25 Р за 15 мин
25.06.1960	Санитарные правила работы с РВ и ИИИ	5 бэр/год (100 мбэр/нед.) при аварии 25 бэр/год
25.08.1969	Нормы радиационной безопасности (НРБ-69)	5 бэр/год (3 бэр/кв.) при ликвидации аварии – 25 бэр
07.06.1976	Нормы радиационной безопасности (НРБ-76, НРБ-76/87)	5 бэр/год при ликвидации аварии – 25 бэр
09.01.1996 № 3-ФЗ	Закон о радиационной безопасности населения	0,02 Зв/год средняя за 5 лет (max 0,05 Зв/год) при ликвидации аварии – 0,2 Зв
19.04.1996 ГН2.6.1-054-96	Нормы радиационной безопасности (НРБ-96, НРБ-99/2009)	20 мЗв/год средняя за 5 лет (max. 50 мЗв/год) при ликвидации аварии – 200 мЗв

Таблица 4

Классы работ с тритием

Класс работ	Суммарная активность трития и его соединений на рабочем месте, Бк (Ки)
I класс	более 10^{14} ($2,67 \cdot 10^3$)
II класс	от 10^{11} до 10^{14} ($2,67 - 2,67 \cdot 10^3$)
III класс	от 10^9 до 10^{11} ($2,67 \cdot 10^{-2} - 2,67$)

При хранении трития в хранилищах (складах) внутри контейнеров допускается увеличение активности в 100 раз. Значения дозовых коэффициентов, пределов годового поступления с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности в воздухе производственных помещений трития для персонала группы А представлены в табл. 5.

Таблица 5

Дозовые пределы поступления трития для персонала группы А

Вид соединений трития	Дозовый коэффициент при поступлении с воздухом $\epsilon_{\text{перс}}, \text{Зв/Бк}$	Предел годового поступления ПП перс., Бк/год	Допустимая среднегодовая активность в воздухе ДОА перс., Бк/м ³
Пары тритированной воды, НТО, DTO, T ₂ O, Г1*	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^5$
Газообразный тритий (НТ, DT, T ₂), Г2*	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^9$
Тритированный метан (CH ₃ T), Г3*	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^7$
Тритид лития			$1,9 \cdot 10^5$
Тритид урана			$3,7 \cdot 10^6$
Тритиды титана, итрия, лантана, гадолиния, гольмия, эрбия			$3,7 \cdot 10^3$

*СанПиН 2.6.1.2523-09 НРБ-99/2009 [45]; Г1 – НТО, Г2 – T₂, Г3 – тритированный метан.

Прогресс в области физико-математического моделирования стимулировал попытки создать модели поведения трития в объектах окружающей среды [37–39]. Для этих целей в МАГАТЭ была создана тритиевая рабочая группа BIOMASS (Biosphere Modelling and Assessment), в которую вошли представители России, США, ФРГ, Франции, Великобритании и др. Эта группа разработала типовые модели поведения трития в объектах окружающей среды на основе экспериментальных данных, представленных странами-участниками группы.

Аварийные ситуации с тритием и их последствия рассмотрены в работах [40–45]. Величины аварийных выбросов трития представлены в табл. 6.

Тритий, оказавшийся в окружающей среде, поступает в звенья экологической системы (почвенная вода – растительность – животное – человек). При этом количество выбрасываемого в окружающую среду трития – основной фактор, определяющий его содержание в звеньях экологической системы. Между тритием в форме оксида (НТО) и другими звеньями экологической системы достаточно быстро устанавливается равновесие [46]. Поэтому кон-

центрация трития в любом звене экологической системы не превышает его содержания в воде. Пары НТО поглощаются почвой лучше, чем газообразный тритий. Скорость осаждения НТО на почву составляет 0,35 см/с и практически на порядок превышает скорость осаждения газообразного трития. Газообразный тритий в почве практически мгновенно превращается в оксид за счет каталитического действия микроорганизмов в почве [46]. Упрощенные пути воздействия на человека выброшенных в атмосферу радиоактивных веществ показаны на рис. 1.

Таблица 6

Аварийные выбросы трития

Место аварии	Тип аварии	Последствия аварии
1. Завод Саванна Ривер, США, 1974 г.	Выброс трития в атмосферу $5,1 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	
2. Завод Саванна Ривер, США, 1975 г.	Выброс трития в атмосферу $4,8 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	
3. Завод Саванна Ривер, США, 1984 г.	Выброс трития в атмосферу $5,1 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	Доза на границе завода 0,06 мбэр
4. Завод Саванна Ривер, США, 1983 г.	Выброс трития в атмосферу $5,1 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	Доза на границе завода 0,04 мбэр
5. Завод ВНИИЭФ, СССР, 1967 г.	Выброс трития в атмосферу $8,0 \cdot 10^4 \text{ Ки}$	Доза на границе завода 250 мбэр*
6. Ливерморская лаборатория, США, 1970 г.	Выброс трития в атмосферу $2,9 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	
7. ИТЭР, Кадараш, Франция (прогноз)	Выброс трития в атмосферу $5,0 \cdot 10^5 \text{ Ки}$	
8. Ядерная лаборатория Чак Ривер, Онтарио, Канада, 1988 г.	Разлив тяжелой воды в фундаменте реактора 4000 кг	Вода загрязнена тритием
9. Завод Саванна Ривер, США, 1989 г.	Выделение трития из первичной системы охлаждения во вторичную и сброс в реку	Во вторичной системе содержание трития в сотни раз выше нормы

* – выброс трития в форме оксида (НТО).

Удаление НТО из почвы происходит вследствие испарения. Наиболее быстрое удаление НТО наблюдается в первые несколько суток после осаждения (от 1 до 18 % в час при температуре 20 °С в зависимости от типа почвы и влажности воздуха [46]). В дальнейшем интенсивность удаления уменьшается до 0,25...1,5 % в час в связи с заглублением НТО в почву. В период быстрого выведения НТО в основном находится в верхнем 10-сантиметровом слое почвы. Характерное проникновение НТО на глубину 10...15 см составит более 100 час. Период полувыведения НТО в начальный момент, в зависимости от влажности и водного режима почвы изменяется от 7,4 до 27 суток. В этот период из почвы выводится до 80 % НТО. Для оставшихся 20 % НТО характерный период полувыведения составляет 27 месяцев [37]. Более 50 % НТО поглощается на расстоянии до 1000 км от источника выброса и кинетика процессов обмена почва – воздух должна заметно влиять на содержание НТО

в воздухе на расстоянии 100...1000 км. Вблизи источника выброса загрязнение сельскохозяйственных растений и водоемов может оказаться значительным. При осаждении НТО в водоемах происходит ее быстрое разбавление, и удельная концентрация НТО в парах воды из водоемов уменьшается, поэтому вторичного загрязнения воздуха практически не происходит [41]. На рис. 2 показаны упрощенные пути воздействия на человека радиоактивных веществ, сбрасываемых в грунтовые и поверхностные воды.

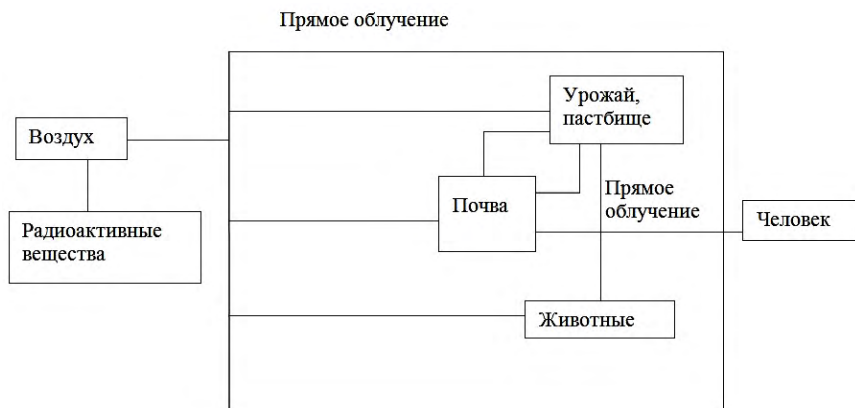


Рис. 1. Упрощенные пути воздействия на человека выброшенных в атмосферу радиоактивных веществ

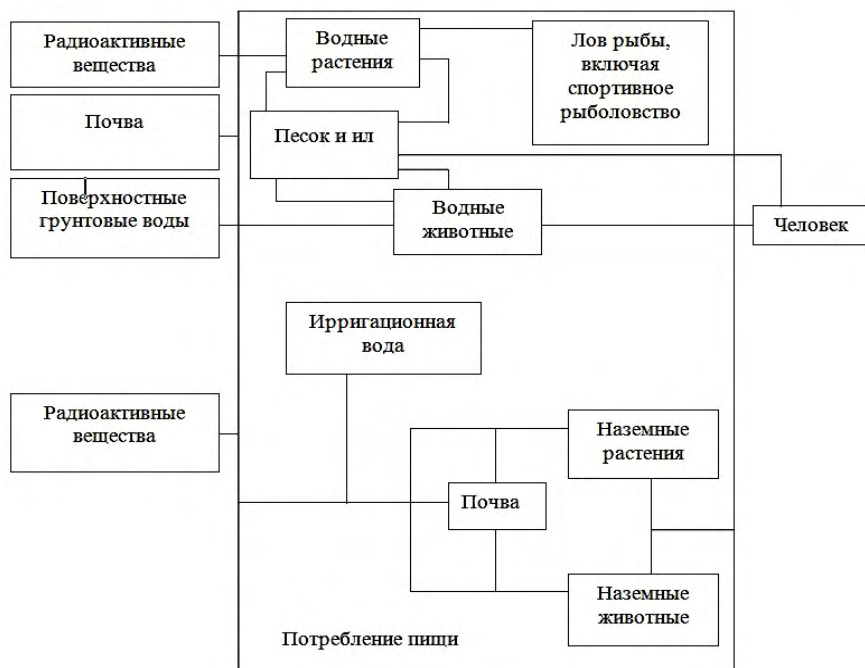


Рис. 2. Упрощенные пути воздействия на человека радиоактивных веществ, сбрасываемых в грунтовые воды и поверхностные воды

Радиоактивные вещества, выбрасываемые в окружающую среду, привлекаются в сложные серии физических, химических и биологических процессов [47–49]. Некоторые из этих процессов приводят к существенному разбавлению, а другие – к физическому или биологическому повторному концентрированию в результате переноса радионуклидов по различным и отчасти независимым путям, ведущим к человеку.

Из представленных путей воздействия на человека выброшенных (сброшенных) в окружающую среду радиоактивных веществ видно, что дозобразующими факторами являются внешнее (прямое) облучение и внутреннее (применительно к НТО) за счет вдыхания (ингаляция) и потребления загрязненной воды и пищи.

Любые выбросы радиоактивных веществ в окружающую среду можно разделить на 4 категории [28]. Во-первых, различают планируемые и непланируемые выбросы. Планируемые выбросы ограничены и устанавливаются из непревышения доз облучения населения с учетом всех путей воздействия радионуклидов на человека [29].

Непланируемые выбросы учитываются при составлении аварийных планов и могут приводить к превышению пределов доз, установленных для населения.

С 1944 по 1988 гг. на предприятиях, занятых работами с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, произошло 296 аварий, сопровождавшихся выбросами радиоактивных веществ [46], в том числе три аварии, связанные с выходом трития (табл. 7).

Таблица 7

Классификация атомных аварий по типу в период 1944–1988 гг.

1. Критическое состояние	
1.1. Критическое состояние агрегатов	5
1.2. Реакторов	8
1.3. Химических процессов	5
2. Источники излучения	131
2.1. Закрытые источники излучения	63
2.2. Ускорители	14
2.3. Генераторы радаров	1
3. Радиоизотопы	
3.1. Трансурановые	27
3.2. Тритий	3
3.3. Продукты деления	10
3.4. Утечки радия	2
3.5. Диагностика и терапия	23
4. Прочие	4
Всего	296

Начиная с середины 1990-х годов, появилось много экспериментальных данных (например, [28, 29]) о роли ОСТ в воде, почве, растительности, в пищевых продуктах, в организме человека и т. д. Из этих экспериментальных данных следует, что ОСТ опаснее НТО. Влияние ОСТ отражено в регламен-

тирующих документах, в частности в [45]: уровень вмешательства (УВ) для ОСТ меньше в 2,3 раза, чем для НТО.

Существующий регламент и системы контроля трития не обеспечивают контроль ОСТ в воздухе. В воздухе контролируется только тритий в виде НТ и, как следствие частичного замещения водорода тритием в воде – НТО во влаге воздуха.

Кроме трития ОСТ, содержит углерод и кислород, т. к. тритий замещает водород в первую очередь в цепочке О-Н. В сбросах французских АЭС углерод (С-14) и тритий измеряют всегда вместе. В США, Канаде и некоторых других странах в районах размещения ядерных объектов также проводится одновременный мониторинг трития и углерода-14, целью которого является исследование значимости ОСТ, учитывая продолжительное время его удержания в живых организмах. В Российской Федерации такие работы ведутся в Федеральном медико-биологическом центре (ФМБЦ) им. А. И. Бурназяна [11, 50].

Характеристикой воздействия источника внутреннего облучения является величина активности соединений трития, поступивших в течение года в организм человека с воздухом рабочих помещений через органы дыхания и через кожу тела: газа НТ, аэрозолей с тритидами металлов, паров тритированной воды с НТО, соединений ОСТ. Величина этого поступления определяет величину годовой эффективности дозы внутреннего облучения, D :

$$D = \sum \Pi_i \Phi_i, \quad (1)$$

где D – суммарная эффективная доза от поступления соединений трития в организм, Зв; Π_i – величина активности i -го соединения трития, поступившего в организм человека в течении года, Бк/год, $i = 1, 2, 3, 4$ (для НТ, НТО, ОСТ и аэрозолей с тритидами металлов); Φ_i , Зв/Бк – дозовый фактор для i -го соединения трития [36].

В качестве наиболее критичной дозы для населения выделяется доза от перорального поступления ОСТ:

$$D^{\text{ОСТ}} = \Pi \Phi = C^{\text{ОСТ}} M \Phi^{\text{ОСТ}}, \quad (2)$$

где $C^{\text{ОСТ}}$, Бк/кг – среднегодовое содержание ОСТ в продуктах; M , кг/год – суммарные годовые поступления продуктов; $\Phi^{\text{ОСТ}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ Зв/Бк (из НРБ-99/09 для ОСТ).

Годовые потребления продуктов можно принять в соответствии с данными единой межведомственной информационно-статистической системы, которые представлены в табл. 8.

Оксид T могут накапливать не только продукты, выращенные на зараженной местности, но и «чистые» продукты, хранящиеся в атмосфере, загрязненной НТО. Поступление НТО в продукты будет происходить за счет обмена атмосферной влаги, содержащей НТО, и воды, содержащейся в продуктах.

Годовое поступление трития в форме ОСТ продуктов питания для Балаковской АЭС при среднегодовом содержании $C^{\text{ОСТ}} = 100$ Бк/кг составляет 53100 Бк. Тогда для населения $D^{\text{ОСТ}} = 6,4$ мкЗв/год.

Таблица 8

Годовое потребление продуктов питания на душу населения для Саратовской, Тверской и Ростовской областей за 2012 год

АЭС	Годовое потребление на душу населения, кг/год			Сумма, кг/год
	Хлеб, крупы	Мясо, рыба	Овощи, фрукты	
Балаковская	309	68	154	531
Калининская	278	70	176	524
Ростовская	278	71	213	562

В тоже время годовое ингаляционное поступление трития при объемной активности ОСТ 1 Бк/м³ (соответствует ~100 Бк/л во влаге воздуха) оцениваются в 8100 Бк, т. е. примерно в 7 раз меньше, чем при пероральном поступлении.

В табл. 9 представлены данные исследований распределения трития в продуктах питания человека [3].

Таблица 9

Тритий в пище и человеке г. Акита (Япония)

Вид пробы	Тритий в свободной воде пробы, Бк/л	Органически связанный тритий (ОСТ), Бк/л	Суточное поступление трития, Бк/сутки
Сырая пища:			
– рис	2,5	1,8	0,279
– овощи	1,0–1,4	1,7–1,8	0,307
– рыба, моллюски	0,49	1,0	0,055
– мясо	1,3	1,8	0,094
– молоко	2,0	2,1	0,241
– яйца	1,7	2,1	0,068
Водопроводная вода	1,9	–	2,25
Суточное поступление:			
– человек	1,7	1,9	
– мозг	1,6	1,7	
– легкие	1,6	1,9	
– печень	1,6	1,8	

На основании этих исследований было определено, что общее суточное поступление трития у японца составляет 4,95 Бк, из которых 1,7 Бк относится к пище, 0,4 Бк к водяному пару и 2,25 к питьевой воде.

Согласно данным табл. 9 количество трития в воде человека (43 кг жидкости) составляет 1,6 Бк/л и ОСТ в мягкой ткани – 1,8 Бк/кг. При равномерном распределении в мягкой ткани человека (63 кг) концентрация трития равна 1,67 Бк/кг, тогда для существовавшей в 80-х годах прошлого столетия окружающей среды (до аварии в Фукусиме) японцы облучались тритием в дозе, равной 0,048 мкЗв/год.

3. Радиационные аварии

Авария радиационная – потеря управления источником ионизирующего излучения, вызванная неисправностью оборудования, неправильными действиями работников (персонала), стихийными бедствиями или иными причинами, которые могли привести или привели к облучению людей свыше установленных норм или радиоактивному загрязнению окружающей среды.

Различают следующие типы радиационных аварий [36]:

Проектная авария – авария, исходные события которой устанавливаются действующей нормативно-технической документацией данной установки. Для такой аварии техническим проектом предусматривается обеспечение радиационной безопасности персонала и населения.

Максимальная проектная авария – проектная авария с наиболее тяжелым исходным событием, установленным для каждого типа установок, реакторов, производств.

Гипотетическая авария – авария, для которой проектом не предусматриваются технические меры, обеспечивающие радиационную безопасность персонала и населения. Защита персонала и населения в случае гипотетической аварии предусматривается за счет разработки и осуществления на территории промышленной площадки и окружающей территории плана мероприятий по защите населения и персонала.

По границе распространения выделившихся радиоактивных веществ радиационные аварии классифицируются следующим образом:

1. Локальная авария – авария в пределах одного помещения (здания, сооружения), не связанная с радиоактивным загрязнением среды за его пределами.

2. Зональная авария – авария с радиоактивным загрязнением местности в пределах санитарно-защитной зоны.

3. Масштабная авария – авария с радиоактивным загрязнением местности за пределами санитарно-защитной зоны.

Применительно к содержащим тритий изделиям (СТИ) и их составным частям под аварией понимается повреждение, разрушение или взрыв, сгорание в результате аварийного воздействия. При этом аварийное воздействие – событие, вызванное попаданием в аварийную ситуацию, которая приводит или может привести к аварии (табл. 10).

Таблица 10

Последствия возможных аварий с тритием

Тип объекта	Радионуклиды	Возможные типы аварий
Производство и переработка трития и его соединений	Тритий	Взрывы, пожары, утечка паров НТО, разрушение оборудования и коммуникаций с выбросом Т в окружающую среду
Сборка-разборка СТИ и его составных частей	Тритий	Взрывы, пожары, утечка Т из комплектующих составных частей
Транспортирование трития и СТИ	Тритий	Взрывы, пожары, утечки трития из узлов

Наиболее характерными аварийными ситуациями являются:

- падение СТИ при проведении монтажных, прогрузочно-разгрузочных и других работ;
- столкновения и опрокидывания транспортных средств с СТИ и их компонентами;
- пожары в сборочных помещениях и на транспортных средствах;
- затопление в морской воде (и других водоемах);
- стихийные бедствия (землетрясения, наводнения, удары молний и т. д.).

По условиям возникновения радиационной аварии с СТИ условно подразделяют на 4 типа:

I – повреждение СТИ в результате нерегламентированного воздействия на него, приводящее к нарушению целостности изделия;

II – пожар;

III – взрыв;

IV – аварийный взрыв.

Поступление трития в окружающую среду возможно при авариях II–IV типов. Основное радиационное воздействие – внутреннее облучение тритием за счет его поступления в организм ингаляционным, перкутанным и пероральным путями. Внутреннему облучению подвергается все тело. Следует отметить, что оксид трития образуется при нахождении СТИ в условиях пожара, когда разгерметизируется узел, содержащий тритий, и выделяющийся тритий окисляется на воздухе до T_2O (НТО, DTO).

Потенциальная опасность радиационного объекта определяется его возможным радиационным воздействием на население при радиационной аварии.

По потенциальной радиационной опасности, в соответствии с ОСПОРБ-99 устанавливается четыре категории объектов работ с тритием и его соединениями.

К I категории относятся радиационные объекты, при аварии на которых возможно их радиационное воздействие на население и могут потребоваться меры по его защите.

У объектов II категории радиационное воздействие при аварии ограничивается территорией санитарно-защитной зоны.

К III категории относятся объекты, радиационное воздействие при аварии которых ограничивается территорией объекта.

К IV категории относятся объекты, радиационное воздействие при аварии от которых ограничивается помещениями, где проводятся работы с источниками излучения.

В случае возникновения аварии должны быть приняты меры по прекращению развития аварии, восстановлению контроля над источником излучения и сведения к минимуму доз облучения, количества облученных лиц, радиоактивного загрязнения тритием производственных помещений и окружающей среды, экономических и социальных потерь, вызванных аварией.

Проектные решения, направленные на обеспечение радиационной защиты персонала и населения при радиационных авариях должны быть основаны на результатах анализа безопасности производства, включающего:

- определение исходных событий и вероятности возникновения радиационной аварии;
- определение временной последовательности и возможных путей развития радиационной аварии.

4. Ликвидация последствий радиационных аварий

Целью действий реагирования на аварии является защита населения и ограничение последствий аварий. При этом ответные действия на аварии включают оповещение об аварии и приведение в действие аварийных команд для ликвидации последствий аварии (ЛПА) и восстановление (деактивация) окружающей среды.

Штатные аварийные формирования не предотвращают аварии, они призваны существенно снизить масштабы аварии и наносимый ущерб за счет своевременного реагирования на аварию и принятия действенных мер по защите населения и предотвращения распространения радиоактивного загрязнения из очага аварии на незагрязненную территорию.

Постановлением Правительства РФ от 25.03.1993 г. № 246 «О создании аварийно-технических центров для ликвидации чрезвычайных ситуаций на объектах ядерного комплекса Российской Федерации» в Министерстве Российской Федерации по атомной энергии (в настоящее время – Росатом) созданы два штатных аварийно-технических центра (АТЦ) для ликвидации последствий аварий.

Штатные аварийные формирования также созданы для АЭС (Нововоронежская АЭС) и для радиохимических производств (СХК г. Северск).

Создание АТЦ потребовало разработки правовой, нормативно-методической и руководящей документации, регламентирующей деятельность аварийных формирований при ЛПА.

Вероятность аварии с СТИ составляет 10^{-4} случаев в год на одно изделие. Однако не все аварии с СТИ приводят к катастрофическим последствиям, связанными с загрязнением местности радиоактивными веществами. Так, по данным экспертов России вероятность возникновения взрыва или сгорания СТИ в аварийных ситуациях составляет $10^{-5} - 10^{-6}$, следовательно, вероятность аварий, сопровождающихся радиоактивным загрязнением местности составляет $10^{-9} - 10^{-10}$ случаев в год на одно СТИ.

Наибольшую опасность с точки зрения аварий представляют этапы транспортирования (аварии, пожары транспортных средств).

При транспортировании на расстояния 1600 км вероятность аварий составляет: автомобилем – $4,2 \cdot 10^{-2}$, железнодорожным транспортом – $3,0 \cdot 10^{-4}$, самолетом – $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Только в непосредственной близости от места аварии (~100 м) дозы облучения могут достигать 100 мЗв при плотности загрязнения местности НТО ~ 4 ТБк/м², а на расстоянии более 1 км – уровни облучения за счет НТО не превышают 10 мЗв [51–53]. Ниже в табл. 11 представлены виды защитных мероприятий при авариях с тритием.

Эвакуация представляет собой перемещение людей из загрязненной зоны для полного исключения или снижения острых доз облучения от облака или от воздействия высоких уровней загрязнения местности. Эвакуация предполагает возвращение людей в прежние места проживания через определенный

промежуток времени после нормализации остановки или после проведения дезактивационных работ.

Таблица 11

Защитные мероприятия при радиационных авариях с тритием

Потенциальный путь облучения	Фаза аварии	Защитные меры
Выделение трития, содержащегося в облаке	Ранняя	Укрытие Эвакуация Контроль доступа
Загрязнение кожи и одежды		Укрытие Эвакуация Контроль доступа
Вдыхание повторно взвешенных (ресуспензирование) ТСМ	Поздняя	Переселение Дезактивация почвы и сооружений
Употребление загрязненной пищи и воды		Контроль пищи и воды

Переселение применяется для удаления групп населения из загрязненных зон с целью исключения хронического облучения. При этом возвращение людей в эту зону через какое-либо время не предусматривается. Могут создаться условия, при которых некоторым группам, переселенным в ходе аварии, может быть разрешено возвратиться.

Работы по ЛПА представляют сложный комплекс организационно-технических мероприятий и осуществляются в три этапа в соответствии с действующей документацией Росатома, а также нормативно-методической документацией МАГАТЭ. В табл. 12 показано разделение территории на зоны в зависимости от радиационной обстановки [53].

Таблица 12

Зонирование территории при проведении работ по ликвидации последствий аварии

Наименование зоны	Параметр радиационной обстановки	
	Мощность дозы, мЗв/ч (мР/ч)	Объемная активность $T_2O(HTO)$ в воздухе, МБк/м ³ (Ки/л)
Зона А	Менее 0,0012 (1,5)	Менее 0,44 ($1,12 \cdot 10^{-8}$)
Зона Б	0,012–3,3 (1,5–430)	0,44–120 ($1,12 \cdot 10^{-8}$ – $3,24 \cdot 10^{-6}$)
Зона В	3,3–33 (430–4300)	120–1200 ($3,24 \cdot 10^{-6}$ – $3,24 \cdot 10^{-5}$)
Зона Г	Более 33 (4300)	Более 1200 ($> 3,24 \cdot 10^{-5}$)

Радиационная разведка и зонирование территорий в районе аварии должны обеспечивать получение достоверной информации:

- об уровне воздействия основных радиационных факторов, обусловленных аварией;
- о масштабе и картографической привязке радиоактивного загрязнения территории;

- о необходимых мерах защиты персонала и населения в зависимости от уровня воздействия поражающих факторов радиационной природы.

Для достижения поставленной цели необходимо оценить:

- концентрацию и состав радиоактивных веществ (в том числе и оксида трития) в воздухе (либо в газодымовой струе, если к моменту прибытия САФ к месту аварии продолжится горение СТИ, либо за счет вторичного подъема РВ);
- плотность загрязнения и состав РВ на местности и поверхности зданий, сооружений и техники.

В районе аварии производится зонирование территории с целью выявления участков местности, на которых должны устанавливаться определенные регламенты проведения работ, по признаку уровня воздействия радиационных факторов.

На первом этапе (продолжительностью до 1–2 суток) проводится оповещение об аварии и задействуются оперативные подразделения аварийных формирований (бригады быстрого реагирования), находящиеся в постоянной готовности, осуществляющие круглосуточное дежурство. В ходе выполнения работ первого этапа выполняются следующие задачи:

- проведение радиационной разведки места аварии (аэросъемка, автомобильная, пешеходная);
- проведение спасательных и неотложных работ в очаге аварии;
- категорирование (классификация) аварии и определение необходимых сил и средств для проведения работ второго этапа;
- организация охраны (оцепление) места аварии и поврежденных СТИ;
- установление связи с вышестоящими организациями и организациями взаимодействия, с местными органами власти;
- зонирование места аварии и выдача рекомендаций по защите населения (экстренная эвакуация, укрытие и др.) в районе аварии;
- обеспечение доступа и фиксация поврежденных СТИ.

В ходе выполнения работ второго этапа (продолжительностью до 7 суток) задействуются основные силы и средства аварийных формирований Росатома, а также при необходимости привлекаются силы и средства РСЧС (МВД, МЗРФ и др.) на этом этапе решаются следующие задачи:

- картографирование радиационной обстановки (уровней загрязнения) и уточнение режимов защиты населения;
- диагностика состояния поврежденных СТИ и их составных частей;
- упаковка и удаление с места аварии поврежденных СТИ и их составных частей, транспортирование их к месту обезвреживания;
- дезактивация оборудования, техники и транспортных средств;
- осуществление радиационного и дозиметрического контроля при выполнении работ по ЛПА;
- участие в разработке плана ЛПА третьего этапа.

Третий этап (восстановительный) является переходным от аварийного к нормальному с отменой аварийных ограничений и реэвакуаций населения. Он может продолжаться несколько лет и даже десятки лет. К выполнению ра-

бот третьего этапа могут привлекаться силы и средства министерств и ведомств, входящих в РСЧС.

На этом этапе проводятся широкомасштабные плановые дезактивационные и восстановительные работы, дополнительно уточняются дозы облучения населения и уровни загрязнения окружающей среды (воздух, почва, вода, растительность, продукты питания). Вырабатываются и реализуются мероприятия по использованию сельхозугодий и производимой на них продукции. Проводится постоянный контроль радиационной обстановки. При этом на аварийные формирования возлагается дозиметрическое сопровождение плановых дезактивационных работ, контроль радиационной обстановки и участие в проведении работ по восстановлению нормальной жизнедеятельности в районе аварии.

Существует еще один этап – до аварии. На этом этапе проводится прогноз последствий возможных аварий, расчет сил и средств для работ по ЛПА, а также осуществляется постоянный контроль радиационной обстановки на потенциально опасных объектах и окружающей их территории. Осуществляется контроль за транспортированием СТИ и радиоактивными материалами (отслеживание местонахождения транспортных средств) и поддерживается постоянная связь с группами сопровождения грузов и с группами реагирования на аварии по маршрутам передвижения опасных грузов. Эта работа выполняется расчетами в составе штатных аварийных формирований.

Для безопасного выполнения задач и функций персонала аварийно-спасательных формирований, а также для защиты населения при авариях, потребовалось создание нормативно-методических основ медико-гигиенического обеспечения радиационной безопасности.

Нормативно-методическая документация создавалась на основе выполненных ранее в России (СССР) и за рубежом результатов исследований по данной проблеме, а также на основе экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, выполненных по этой тематике. Разработка документов проводилась как на федеральном, так и на межведомственном уровнях.

Для выполнения задач по ликвидации последствий аварии АТЦ оснащается необходимой техникой и оборудованием в том числе:

- средствами оповещения и связи;
- автоматизированными системами контроля и прогноза радиационной обстановки;
- средствами и приборами радиационной разведки (воздушной, автомобильной, пешеходной), контроля радиационной обстановки и индивидуального дозиметрического контроля;
- робототехническими комплексами и дистанционно управляемыми системами для ведения инженерной и радиационной разведки, разборки завалов и других работ в очаге аварии;
- комплектом оборудования и инструментов для обеспечения доступа к поврежденным СТИ (резак, домкраты и др.);
- системами диагностики состояния поврежденных СТИ (волоконно-оптические зонды);
- средствами индивидуальной защиты, оборудованием для дезактивации персонала, механизмов и транспортных средств.

На рис. 3–5 представлены средства контроля радиационной обстановки индивидуального дозиметрического контроля.



Рис. 3. Прибор обнаружения трития 750 SBAGC (Франция)

Прибор позволяет производить непрерывный контроль содержания трития в воздухе путем прокачки его пробы через ионизационную камеру объемом 750 см^3 . Диапазон измерения объемной активности: $0-10^4 \text{ МБк/м}^3$.



Рис. 4. Пассивный воздушный пробоотборник трития и его соединений

Пробоотборник позволяет получить осредненную пробу концентрации трития в воздухе для последующего определения в лабораторных условиях средней за время экспозиции объемной активности оксида трития в воздухе.



Рис. 5. Спектрометр излучений человека (СИЧ)

Комплекс «WBC» (СИЧ) предназначен для определения прижизненного содержания в организме человека радионуклидов в том числе трития, поступивших в результате радиационных аварий, при выполнении работ по ЛПА. Лаборатория «WBC» смонтирована в виде компактного модуля на базе железнодорожного контейнера длиной 12 м. В лаборатории имеются два измерительных отсека, один из которых оборудован жидкостным сцинтилляционным анализатором трития.

На рис. 6 представлен фотоснимок контейнера АТ601.



Рис. 6. Универсальный супер контейнер АТ601 (Россия)

Контейнер предназначен для транспортирования к месту захоронения поврежденного СТИ. Контейнер оборудован системой сраствливания и очистки газов от аэрозолей трития.

Для оснащения АТЦ разработан проект мобильной лаборатории радиационного контроля трития и его соединений (рис. 7).

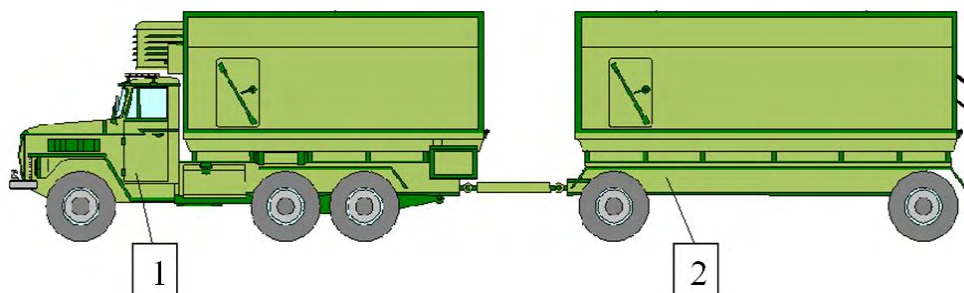


Рис. 7. Мобильная лаборатория радиационного контроля: 1 – тягач; 2 – фургон

В составе тягача расположены:

- бытовой отсек;
- автономный источник питания;
- жидкостной сцинтилляционный анализатор;
- шкаф для хранения подготовленных к работе водных и атмосферных пробоотборников;
- персональная ЭВМ для обработки и хранения информации.

В фургоне размещены:

- установка для термовакuumной десорбции;
- вытяжной шкаф для подготовки проб к измерениям;
- переносные приборы для оперативного контроля трития в воздухе;
- набор химреактивов и посуды;
- установка для отбора проб конденсата выдыхаемого воздуха;
- емкость для сбора и временного хранения отходов;
- комплекты спецодежды и средств индивидуальной защиты (СИЗ).

5. Проектные аварии

Схема проектных аварий с выходом трития из технологического оборудования в рабочее помещение и во внешнюю среду представлена на рис. 8.

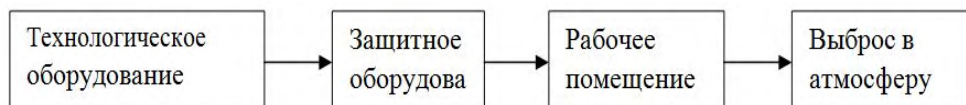


Рис. 8. Схема протекания возможных проектных аварий

Пример защитного оборудования представлен на рис. 9.

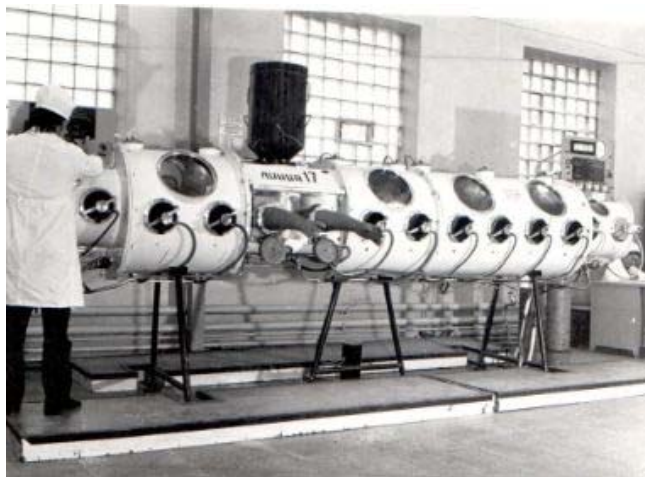


Рис. 9. Перчаточный бокс

Для извлечения трития из объема защитного оборудования разработаны пассивные и активные способы (устройства). Для извлечения трития из объема защитного оборудования предпочтительнее использовать химические методы сорбции, основанные на каталитическом превращении трития в НТО. Для этих целей могут быть использованы промышленные платиновые и палладиевые катализаторы на носителях, являющихся хорошими сорбентами влаги (например, Al_2O_3).

При отсутствии поглотителей скорость наполнения трития в объеме контейнера (бокса) $\frac{dQ}{dt}$ равна

$$\frac{dQ}{dt} = q, \quad (3)$$

а при наличии поглотителей –

$$\frac{dQ'}{dt} = q - \alpha_0 S_0 C, \quad (4)$$

где α_0 – относительная скорость поглощения трития единицей поверхности ($\text{Ки} \cdot \text{см}^2/\text{ч}$)/($\text{Ки}/\text{л}$).

Для цеолитов NaA $\alpha_0 = 0,85$ [3], для алюмопалладиевых катализаторов типа АП-56[3] – $\alpha_0 = 0,65$; S_0 – поверхность поглотителя, см^2 ; C – концентрация трития, $\text{Ки}/\text{л}$.

Поглотители с размерами $S_0 = (0,4 \dots 0,5) \text{ м}^2$ по эффективности эквивалентны установке газоочистки, работающей с производительностью $(3 \dots 5) \text{ м}^3/\text{ч}$, и позволяют снизить концентрацию трития или его оксида во внутренней полости контейнера (бокса) объемом 1 м^3 в течение 1 ч в 24 раза, а за 6 ч – в 10–20 раз по сравнению с работой без поглотителей [3].

Для извлечения Ти НТО из объемов контейнеров в процессе хранения в них СТИ и отходов разработаны сорбционные элементы (рис. 10), размещаемые в контейнерах.



Рис. 10. Сорбционные элементы, размещаемые в боксе (контейнере)

Эффективность работы этих элементов представлена в табл. 13.

Таблица 13

Эффективность поглощения НТО сорбционными элементами

Продолжительность опыта, ч	Концентрация НТО в контейнере, Ки/л		Эффективность извлечения НТО, %
	Отходы	Отходы с сорбентом	
10	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	98,0
20	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	99,0

При работе в полевых условиях извлечение трития из оборудования (контейнеров) может осуществляться по следующей схеме (рис. 11) с использованием системы эвакуации газа (СЭГ).

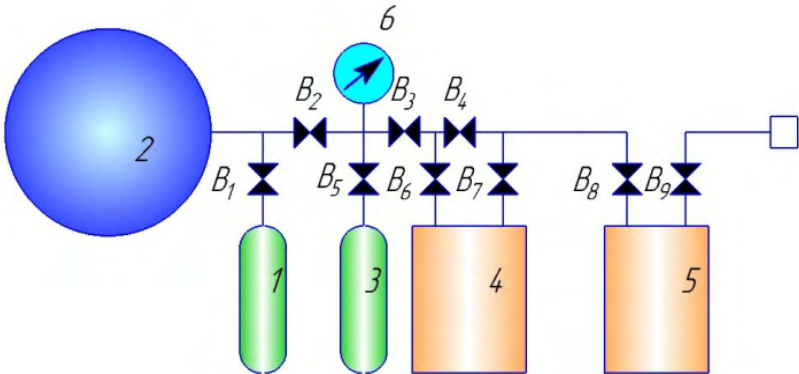


Рис. 11. Принципиальная схема СЭГ: 1 – емкость откакумированная; 2 – емкость технологическая; 3 – баллон; 4 – ловушка; 5 – ловушка; 6 – манометр; B1–B9 – вентили

Порядок работы:

Сначала газ из технологической емкости (2) перепускают в емкость (1) СЭГ для снижения избыточного давления в (2). Затем газ из (1) подается на поглотитель (4), представляющий собой ловушку с таблетированным титан-молибденом ($Ti+30\% Mo$). Проскок газа улавливается ловушкой (5) с PdO на оксиде алюминия. Оксид палладия эффективно окисляет водород при комнатной температуре. Баллон (3) с аргоном служит для «промывки» технологической емкости системы эвакуации газа. На рис. 13 не показаны адсорбер, поглощающий НТО после ловушки (5), прокачивающее устройство, обеспечивающее движение очищаемой среды в системе, ресивер и прибор, измеряющий концентрацию трития.

В случае появления трития в объемах технологического оборудования (боксы, контейнеры, контрольные емкости и др.) предусматривается сброс трития в ресиверы (рис. 12).



Рис. 12. Ресиверы

Ресиверы предварительно откачивают до ~ 10 мм рт. ст. Они оборудованы ионизационными камерами, а также системой проботбора для контроля содержания в них трития. Извлечение трития (очистка) осуществляется установкой М2, характеристики которой достаточно подробно представлены в [39]. Эта установка позволяет производить очистку при содержании изотопов водорода до 10 % объемных.

Эффективность извлечения трития из ресиверов понятна из данных, представленных в табл. 14. Указанные данные относятся к работе в режиме рециркуляции.

Таблица 14

Эффективность извлечения трития из ресиверов

№ п/п	До очистки, Ки	После очистки, Ки	Коэффициент очистки, К
1	1200	0,2	$6,0 \cdot 10^3$
2	1350	0,2	$6,8 \cdot 10^3$
3	40125	0,4	$10,3 \cdot 10^3$
4	22010	0,7	$31,4 \cdot 10^3$

В процессе работ не исключается выход трития из технологического оборудования в рабочие помещения. Для очистки воздуха от трития по контракту с Лос-Аламосской лабораторией США разработана установка МАУГОС [39].

Установка МАУГОС работает в режиме рециркуляции с производительностью 1000 м³/ч (рис. 13–15). Эффективность извлечения трития и НТО составляет не менее 99,9 %. Объем катализатора и абсорбента в установке ~100 л.



Рис. 13. Общий вид установки МАУГОС

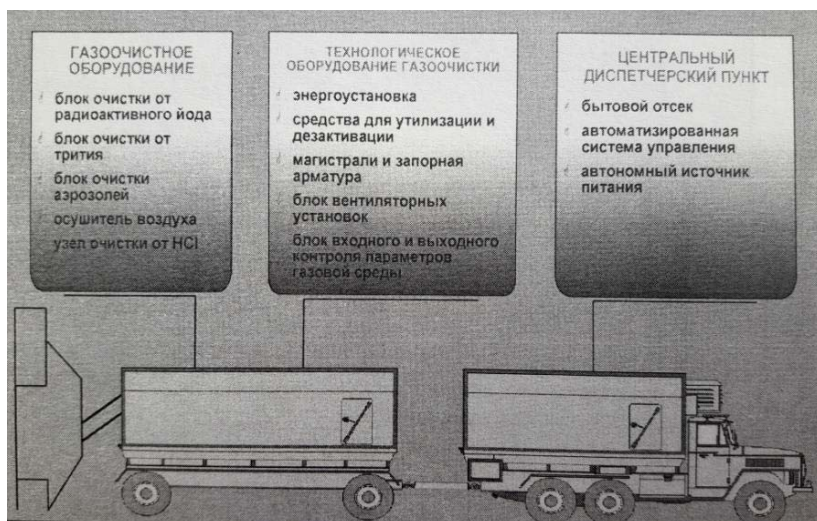


Рис. 14. Компоненка установки МАУГОС

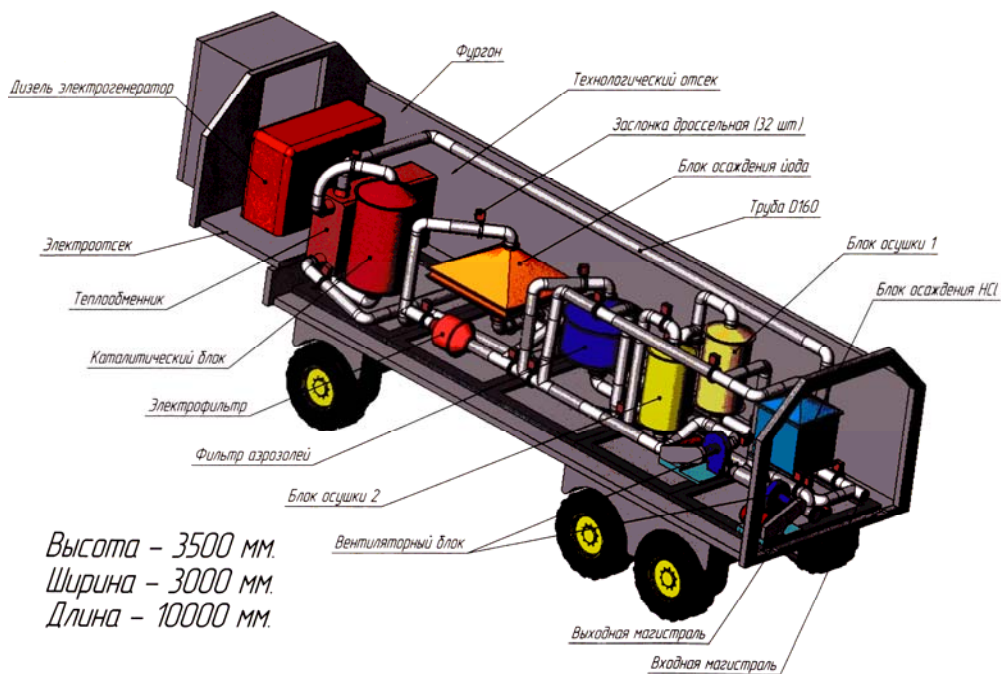


Рис. 15. Технологический отсек МАУГОС

Эта установка на международной выставке изобретений (Женева, 2016 г.) была награждена двумя золотыми медалями (Genevainventions и Hong Kong Science & Technology).

Заключение

Представленные материалы свидетельствуют о том, что в настоящее время разработаны и используются в промышленной практике методы и оборудование для извлечения трития и его оксида из газовых смесей и воды. Эти методы позволяют ликвидировать аварии при обращении с тритием в производственных условиях.

В связи с перспективой создания термоядерного реактора (ITER), где предполагается использовать значительно большие количества трития, чем в существующих производствах, производится адаптация существующих методов и оборудования применительно к условиям ITER, а также разработка новых методов и оборудования.

Список литературы

1. Rowberg R. E., Lau C. K. 97002: The Department of Energy's Tritium Production Program [Электронный ресурс]// GlobalSecurity.org URL: <https://www.globalsecurity.org/wmd/library/report/crs/97-002.htm> (дата обращения: 01.04.2020).
2. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Кательников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: Энергоатомиздат. 1987, 455 с.
3. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. – М.: Энергоатомиздат. 1985.
4. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. Технология трития для термоядерного реактора. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2019.
5. Юхимчук А. А. Актуальные задачи тематики «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, 2009, № 3, с. 49–55.
6. Голубев А. В., Голубева В. Н. Ожидаемые экологические последствия долгосрочного использования трития – полученный опыт. Сборник докладов 13^{ой} Международной Школы для молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19». Саров, 2020, с. 251.
7. Veselov A. V. et al. ICF Target Technology at the Russian federal nuclear center. Fusion Technology. 1995, т. 28, № 12, с. 1838.
8. Yukhimchuk A. A. et al. Facility for preparation of gas mixture in muon catalyzed fusion experiments, Hyperfine Interactions, 1999, vol. 119, N 1–4, p. 341–344.
9. Perevozchikov V. V. et al. High-pressure tritium targets for research in muon-catalyzed fusion. Fusion Science and Technology, 2005, vol. 48, p. 310–313.
10. Bom V. R. et al. Experimental investigation of muon-catalyzed DT fusion in wide ranges of D/T mixture conditions, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2005, vol. 100, N 4, p. 663–687.
11. Юхимчук А. А. Тритиевая наука и технологии в России, Химическая промышленность сегодня, 2019, № 3, с. 40–47.
12. Khapov A. S., Grischechkin S. K., Kiselev V. G. A Uranium Bed with Ceramic Body for Tritium Storage. Fusion science and Technology, 2015, vol. 67, N 2, p. 412–415. DOI: 10.13182/FST14-T41.
13. Neganov B. S. et al. 40-MCi Tritium Source of Antineutrinos, Physics of Atomic Nuclei, 2001, vol. 64, N 2, p. 261–265.
14. Bornschein B. et al. Status of the neutrino mass experiment KATRIN, Fusion science and Technology, 20015, vol. 67, N 2, с. 274–277. DOI:10.13182/FST14-T9.
15. Григоренко Л. В. Исследования легких экзотических ядер вблизи границы стабильности в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, УФН, 2016, т. 186, № 4, с. 337–386.

16. Юхимчук А. А. и др. Научно-экспериментальные комплексы для безопасного обращения с тритием и его соединениями в интересах фундаментальных и прикладных исследований. ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез, 2013, № 36, с. 26–52.
17. Zucchetti M. et al. Progress in international radioactive fusion waste studies. Fusion Science and Technology, 2019, vol. 75, N 5, p. 391–398.
18. Растунова И. Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов. Диссертация на соискание уч. степени д.т.н. 2019, Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева.
19. Chung H. et al. Development of tritium technologies at KAERI. Fusion Science and Technology. 2015, vol. 67, Nos. 2&3, p. 304–307.
20. DOE Handbook. Tritium handling and safety storage. 1999. DOE-HDBK-1129-99.
21. Marsden C. S., Meyer B. Activities and capabilities at LANL's Weapons Engineering Tritium Facility (WETF). Program book of the 12th International Conference on Tritium Science and Technology, April 22–26, 2019, p. 250.
22. National Security – Tritium Stewardship [Электронный ресурс] // Savannah River National Laboratory URL: https://srnl.doe.gov/science_innovation/trit_stewardship.htm (дата обращения: 01.04.2020).
23. Tritium Laboratory Karlsruhe (TLK) of the Institute for Nuclear Physics (IKP) [Электронный ресурс] // Tritium Laboratory Karlsruhe (TLK) URL: <https://www.ikp.kit.edu/tlk/english/index.php> (дата обращения: 01.04.2020).
24. Suppiah S., Thomas S. Program book of the 12th International Conference on Tritium Science and Technology, April 22–26, 2019, p. 159.
25. Yukhimchuk A. A. Tritium activities in Russia. Fusion Science and Technology, 2002, vol. 41, N 3 part II, p. 334–338.
26. Kovari M. et al. Tritium resources available for fusion reactors. Nuclear Fusion, 2017, vol. 58, N 2. DOI 10.1088/1741-4326/aa9d25.
27. Окись трития (под редакцией Москалева). – М.: Атомиздат, 1968.
28. Mogissi A. A., Carter M. W., Liberman R. Long-term evaluation of the biological half-Life of tritium. Health Phys. 1971, vol. 21, p. 57.
29. Богданов К. М., Романовская Л. Л. Биофизические закономерности обмена тритиевой воды в организме. – М.: Энергоатомиздат, 1981.
30. Wylil K. F. Tritium [urine analysis following exposure], Health Phys., 1973, vol. 24, N 6, p. 683.
31. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. – М.: Госатомиздат, 1960.
32. НРБ-69. – М.: Атомиздат, 1972.
33. НРБ-76. – М.: Энергоиздат, 1981.

34. НРБ-76/87. – М.: Энергоиздат, 1988.
35. НРБ-99, СП2.6.1.758-99. – М.: Минздрав России, 1999.
36. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). СанПиН 2.6.1.2523-09. М., 2009.
37. Беловодский Л. Ф., Верещага А. Н., Голубев А. В. и др. Моделирование реэмиграции НТО из почвы в атмосферу в окрестности постоянно действующего источника трития. «Потенциал российских ядерных центров в тритиевых технологиях», ВНИИЭФ, Саров, 2000 г., с. 155.
38. Алейников А. Ю., Беловодский Л. Ф., Голубев А. В. и др. Моделирование кинетики и механизма вымывания окиси трития из атмосферы осадками. «Потенциал российских ядерных центров в тритиевых технологиях», ВНИИЭФ, Саров, 2000 г., с. 171.
39. Беловодский Л. Ф., Верещага А. Н., Голубев А. В. и др. Модель дисперсии трития грунтовыми водами. «Потенциал российских ядерных центров в тритиевых технологиях», ВНИИЭФ, Саров, 2000 г., с. 176.
40. Champ D. R., Brown R. M., Cooper E. L. et al. Emergency response to spill of tritiated heavy water – the interface between emergency response, routine monitoring and research. IAEA, Vienna. 1990. 657 p. p. 23–28.
41. Evance A. G., Hoel D. D., Kantelo M. V. Environmental aspects of a tritium release from the Savannah River Plant on March 23, 1983. Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., Aiken, SC (USA). Savannah River Lab. Jan. 1985, 148 p.
42. Garret A. J., Zeigler C. C., Carver D. R., Stevenson D. A. Environmental aspects of a tritium release from the Savannah River Plant on March on July 16, 1983. Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., Aiken, SC (USA). Savannah River Lab. Oct. 1983, 46 p.
43. Crawford T. V. Savannah River Laboratory environmental transport and effects research. Du de Nemours (E.I.) and Co. Aiken, SC (USA). Annual report. 1976. May 1977. p. 35–37.
44. Environmental monitoring in the vicinity of the Savannah River Plant. Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., Aiken, SC (USA). Annual report. 1975. p. 45.
45. Дудин А. В. Анализ аварий при обращении с тритием. Проект МНТЦ 1139, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2001 г.
46. Беловодский Л. Ф., Киселев В. Г., Панюшкин М. С., Хапов А. С. Радиационные и радиозоологические последствия выбросов трития в атмосферу. Аналитический обзор. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM'15 Junior, Саров, 2016 г. с. 208–223.
47. Куликов Н. В., Молчанова Н. В., Книжников В. А. и др. Радиозоология почвенно-растительного покрова. УрО АН СССР, Свердловск, 1990 г.
48. Марей А. Н., Бархударов Р. М., Книжников В. А. и др. Глобальные выпадения продуктов ядерных взрывов как фактор облучения человека. – М.: Атомиздат, 1980 г.

49. Орлов В. С., Малинина М. С., Матузова Г. В. и др. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. – М.: Атомиздат, 1991 г.
50. Барчуков В. Г. Дифференцированный подход к оценке поступления трития и его соединений в организм человека. Сборник докладов 13^{ой} Международной Школы для молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19». Саров, 2020, с. 16.
51. Выброс радионуклидов в окружающую среду. Расчет доз облучения человека. Публикация № 29 МКРЗ, – М.: Атомиздат, 1980 г.
52. Артамонова Н. Е., Бондарев А. А., Карпов В. И. и др. Допустимые выбросы радиоактивных и вредных химических веществ в приземный слой атмосферы. – М.: Атомиздат, 1989 г.
53. Авдохин В. Г. Ликвидация последствий промышленных аварий, связанных с выбросом радиоактивных веществ. «Гражданская оборона», № 5, 1990 г. с. 48.

R&D for safe tritium technologies

L. F. Belovodsky, V. G. Kiselev, M. S. Panushkin,
L. K. Porotnikov

All Russian Research Institute of Automatics
named after N. L. Dukhov
vniia4@vniia.ru

The article runs about the man-made tritium release to the environment caused by accidents. A special draw is paid to ways of tritium impact on the man's health. The authors attached very much importance to the role of organically bound tritium (OBT) effect on the health damage.

The important portion of the article deals with radioactive accidents, their classification and sorting, liquidation of tritium accident consequences, protection measures during liquidation activities, necessary equipment and tooling.

The exhibited material could be useful for those employees whose job is radioactive safety.

УДК 544.58

Образование и распределение трития в первом контуре ВВЭР: математическое моделирование

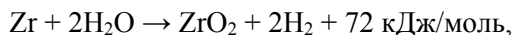
**В. А. Грачев, А. Б. Сазонов, О. С. Быстрова,
Ю. Н. Задонская, Н. В. Задонский**

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 запроектных 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 анализировались.

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 представлены 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). Разработанная модель позволяет проводить расчеты удельной активности трития в следующих элементах тритиевого контура: в теплоносителе первого контура, 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).

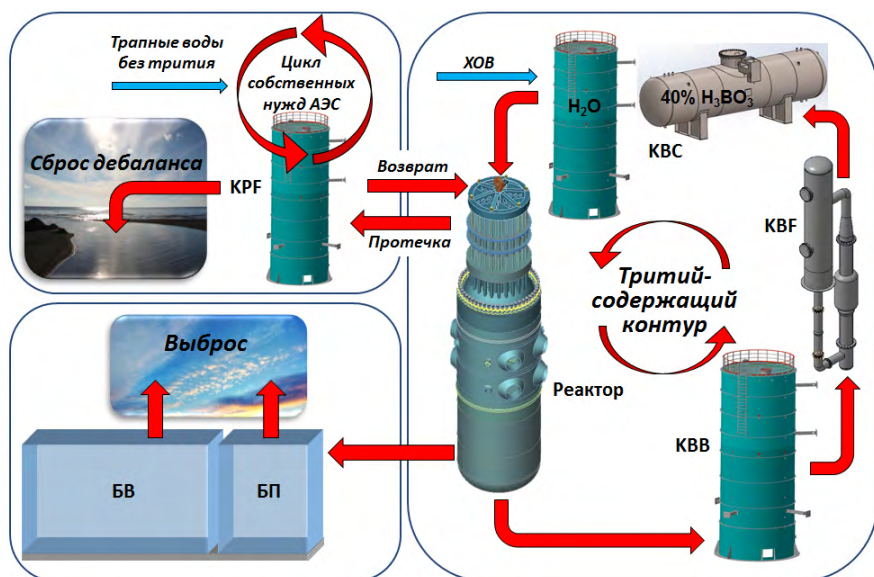


Рис. 1. Тритийсодержащий контур ВВЭР: БВ – бассейн выдержки топлива, БП – бассейн перегрузки топлива, КВВ – система хранения теплоносителя, КВФ – система обработки теплоносителя, КВС – система хранения дистиллята и борного концентрата, КРФ – система переработки трапных вод, ХОВ – химически обессоленная 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}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}B , ^{14}N , ^7Li , ^3He и другими нуклидами) был оценен как несоизмеримо малый. Как следует из приведенных результатов, основным источником образования трития является активация изотопа ^{10}B , использующегося 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, с^{-1} (среднее за топливный цикл)	Число ядер трития, образующихся за 1 с
^{235}U	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{19}$	$6,45 \cdot 10^{15}$
^{238}U	$9,29 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{18}$	$6,07 \cdot 10^{14}$
^{239}Pu	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{19}$	$5,70 \cdot 10^{15}$
^{241}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, с^{-1}	Число ядер трития, образующихся в теплоносителе за 1 с
^{10}B	$9,09 \cdot 10^{25}$	$^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$4,28 \cdot 10^{14}$
^2H	$1,19 \cdot 10^{26}$	$^2\text{H}(n, \gamma)^3\text{H}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{12}$

Содержание борной кислоты в теплоносителе первого контура C_{B} (г/кг H_2O) как функция времени t может быть представлено соотношением

$$\frac{dC_{\text{B}}}{dt} = -\frac{C_{\text{max}}}{T_{\text{ц}}},$$

(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 H_2O) 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}B соответственно, λ – 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:

$$\frac{dm_1}{dt} = \sum_j (Q_{ji} - Q_{ij}). \quad (5)$$

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 вовне, 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/м³) 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, α – параметр, характеризующий скорость поступления трития в воздух контайнмента,

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

β – скорость вывода трития из воздуха контейнмента (включая естественный распад),

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

Здесь V_C – воздушный объем контейнмента, $Q_{\text{исп}}$ – 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 α и β 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 ³	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 ³	1260
Суммарный объем баков дистиллята системы КВС, м ³	800
Суммарный объем баков борного концентрата системы КВС, м ³	314
Суммарный объем баков собственных нужд КРФ, м ³	80
Объем дистиллята в КВС на момент включения выпарной установки КВФ, м ³	100
Поток неорганизованной протечки и пробоотбора из контура, кг/ч	107
Поток воды без трития в трап, кг/ч	70
Воздушный объем контейнмента, дм ³	$6,6 \cdot 10^7$
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 ³ /ч	$3 \cdot 10^6$
Расход вентиляции в период ППР, дм ³ /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 ³	16
Концентрация борной кислоты в баках борного концентрата системы КВС, г/дм ³	40
Стартовая концентрация борной кислоты, г/дм ³	8,2
Концентрация борной кислоты в момент подключения фильтра КВЕ, г/дм ³	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 KPF, 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.

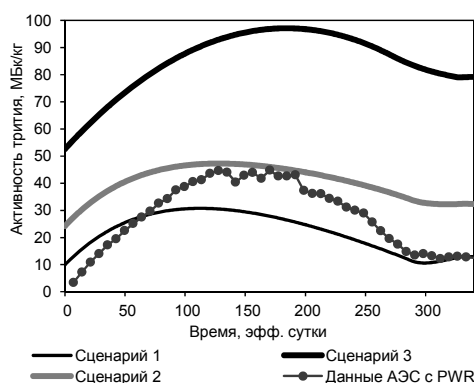


Рис. 2. Активность трития в теплоносителе после 50-го цикла работы на мощности

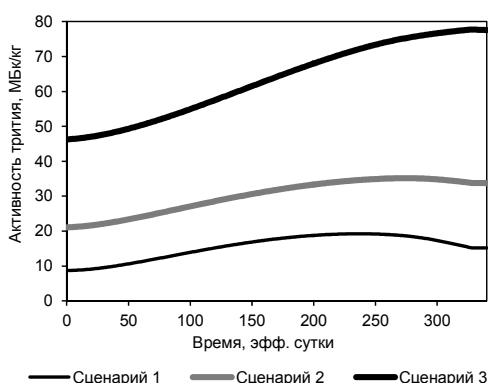


Рис. 3. Активность трития в баках системы КВВ после 50-го цикла работы на мощности

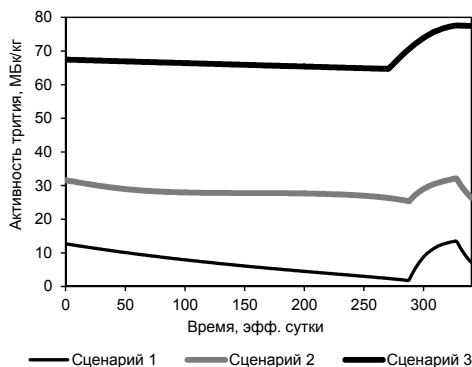


Рис. 4. Активность трития в баках дистиллята системы КВС после 50-го цикла работы на мощности

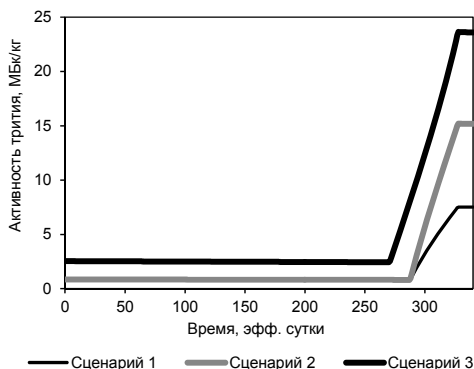


Рис. 5. Активность трития в баках борного концентрата системы КВС после 50-го цикла работы на мощности

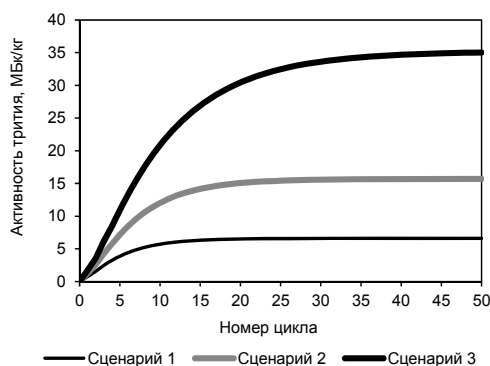


Рис. 6. Активность трития в воде БВ и БП к концу ППР

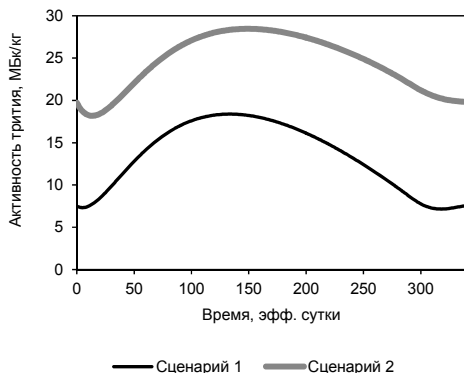


Рис. 7. Активность трития в баках системы KPF после 50-го цикла работы на мощности

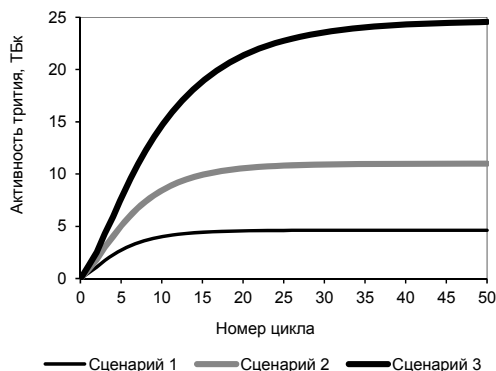


Рис. 8. Газовый выброс трития

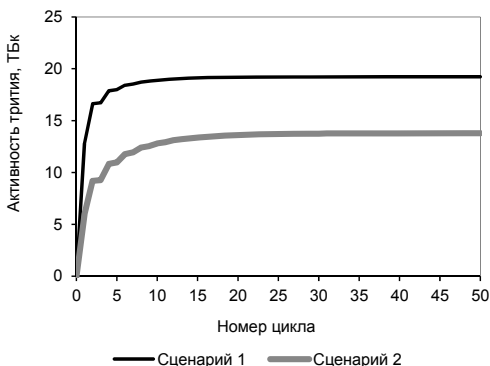


Рис. 9. Жидкий сброс трития

В целом, для реакторов PWR с электрической мощностью ~ 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

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

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	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_C$	$J_1 = k_1 I_0 \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right)^2$	$k_1 = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$	$E_1 = 2E_C$
2	$2\text{H}_C \rightarrow \text{H}_2$	$J_2 = k_2 n^2$	$k_2 = \nu L^2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$	$E_2 = 2(E_C - Q_C)$
3	$\text{H}_C \rightarrow \text{H}_S$	$J_3 = k_3 n \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)$	$k_3 = \nu \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)$	$E_3 = E_S - Q_C$
4	$\text{H}_S \rightarrow \text{H}_C$	$J_4 = k_4 u \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right)$	$k_4 = \nu L \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right)$	$E_4 = E_S - Q_C$
5	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_C + \text{H}_S$	$J_5 = k_5 I_0 \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right) \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)$	$k_5 = \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)$	$E_5 = E_C + E'$
6	$\text{H}_C + \text{H}_S \rightarrow \text{H}_2$	$J_6 = k_6 n u$	$k_6 = \nu L^3 \exp\left(-\frac{E_6}{kT}\right)$	$E_6 = E_C - Q_C + E''$
7	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_S$	$J_7 = k_7 I_0 \left(1 - \frac{u}{u_{\max}}\right)^2$	$k_7 = \exp\left(-\frac{E_7}{kT}\right)$	$E_7 = 2E'$
8	$2\text{H}_S \rightarrow \text{H}_2$	$J_8 = k_8 u^2$	$k_8 = \nu L^4 \exp\left(-\frac{E_8}{kT}\right)$	$E_8 = 2E''$
9	$\text{H}_C \rightarrow \text{H}$	$J_9 = k_9 n$	$k_9 = \nu \exp\left(-\frac{E_9}{kT}\right)$	$E_9 = E_D - Q_C$
10	$\text{H}_S \rightarrow \text{H}$	$J_{10} = k_{10} u$	$k_{10} = \nu L \exp\left(-\frac{E_{10}}{kT}\right)$	$E_{10} = E_D - Q_S$

В табл. 4 I_0 – число соударений молекул с поверхностью в единицу времени; n – концентрация химически адсорбированного водорода, ат./м²; u – концентрация растворенного водорода, ат./м³; $\max$ – максимально возможное значение; ν – 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 , ν , 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 ν , которая составит $1,7 \cdot 10^{13}$ Гц.

Параметры L и $n_{\max}$ в рамках модели хемосорбции Лэнгмюра являются зависимыми, характеризуя 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 хроме; 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).

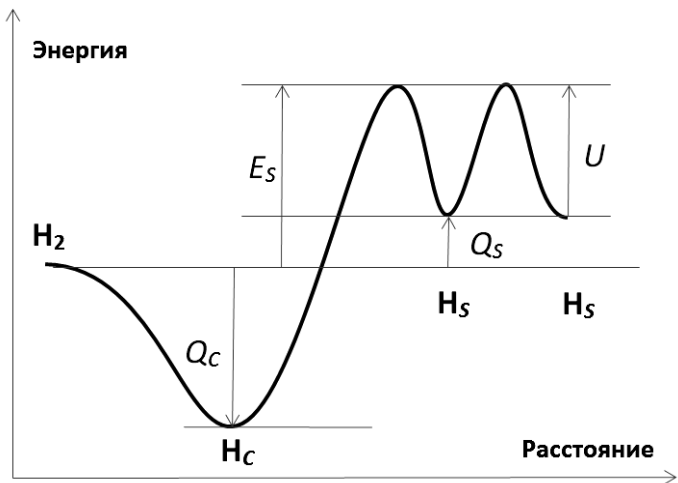


Рис. 10. Профиль потенциальной энергии для атома Н по глубине металла

Таблица 5

Структурные и энергетические параметры материалов

Металл (решетка)	$R_a, \text{ \AA}$	Тип позиций – z	$Q_C, \text{ эВ}$	$Q_S, \text{ эВ}$	$U, \text{ эВ}$
Cr (ОЦК)	1,249	O-6	-1* [6]	0,16 [11]	0,8 [12]
Ni (ГЦК)	1,246	O-4	-0,95 [6]	0,15 [6]	0,408 [13]
Zr (ГПУ)	1,615	T-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.

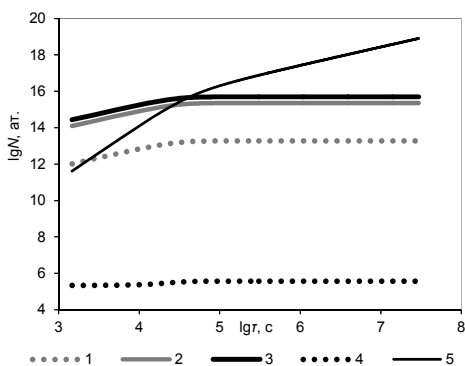
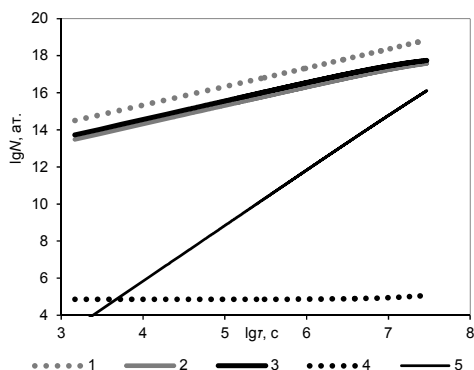


Рис. 11. Распределение трития, образующегося в твэле с оболочкой из циркониевого сплава Э110: 1 – в объеме оболочки; 2 – на внутренней поверхности оболочки; 3 – на внешней поверхности оболочки; 4 – в твэле; 5 – выход трития в теплоноситель

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

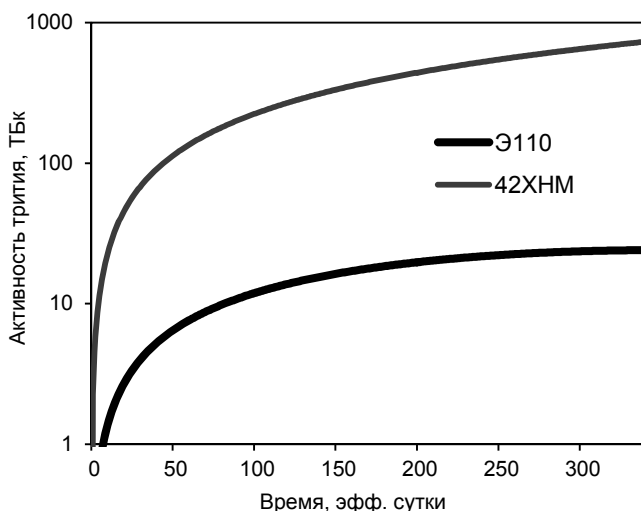


Рис. 13. Образование трития в первом контуре ВВЭР-1000 в течение цикла работы

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.

УДК 621.039.766

Тритий в выбросах ядерных реакторных установок различного типа

**Е. И. Назаров^{1,2}, А. В. Васильев¹, А. А. Екидин¹,
М. Е. Васянович¹**

¹Институт промышленной экологии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный университет им. первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

e.nazarov1005@gmail.com

Проанализирована практика производства электроэнергии АЭС Европы с различными типами реакторных установок в период с 1995 по 2017 гг. в контексте оценки поступления трития в атмосферу при нормальной эксплуатации. Для каждой АЭС Европы был рассчитан медианный удельный показатель выброса трития (ГБк/ГВт·ч). В зависимости от этого показателя, все станции были поделены на 3 типа: с наилучшей, устойчивой и наихудшей практикой выброса. Выполнена консервативная оценка вклада различных ядерных реакторных установок в активность трития в атмосфере.

Введение

В настоящий момент атомная энергетика является неотъемлемой частью в жизни человечества и обеспечивает более 10 % производимого в мире электричества [1]. Важным практическим способом подтверждения безопасных условий функционирования АЭС в области охраны окружающей среды является мониторинг выбросов радионуклидов в атмосферу [2]. На 99 % АЭС Европы в программу мониторинга выбросов включен тритий [3]. Это обусловлено тем, что данный радионуклид, как правило, вносит основной вклад в дозовые нагрузки населения [4].

На некоторых АЭС тритий поступает в атмосферу как от источников с организованным выбросом (трубы вентиляционной системы), так и от источников с неорганизованным выбросом (брызгальные бассейны и технологические водоемы, баки запаса дистиллята) [5–7]. В качестве основных источников образования трития на АЭС могут быть выделены [8, 9]:

- продукт тройного деления ядер топлива (при делении ядер ^{235}U на 1 ГВт электрической мощности в реакторе образуется $1,15 \cdot 10^{11}$ Бк/сут трития);
- в результате (n, γ) – реакции на ядрах дейтерия, находящегося в теплоносителе – воде;
- при захвате нейтронов ядрами В и Li, находящимися в теплоносителе – воде (при борном регулировании, коррекции водного режима – на АЭС с PWR) и в стержнях регулирования;
- в результате реакции $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ в газовом контуре (в газе, заполняющем графитовую кладку) АЭС с LWGR;
- в результате ($n, ^3\text{H}$) и (n, p) – реакций быстрых нейтронов на ядрах ^{14}N , ^6Li , ^{10}B , ^{40}Ca и других, присутствующих в различных конструкционных материалах реактора.

Целью данной работы является оценка поступления трития в атмосферу от выбросов АЭС с различными типами реакторных установок.

Статистическая обработка данных

С целью оценки поступления трития в атмосферу при штатной работе АЭС, были рассчитаны удельные показатели выброса, которые позволяют сравнивать выбросы различных станций независимо от их мощности. Значения удельных показателей получены на основе отчетной информации Европейской комиссии о годовых выбросах АЭС Европы [10] и данных МАГАТЭ о выработке электрической энергии на АЭС [11]. Размерность показателя – ГБк/(ГВт·ч) была выбрана для демонстрации масштаба значений выброса и производства энергии.

Анализ значений удельных показателей поступления трития в атмосферу проведен для 76 европейских АЭС за период 1995–2017 гг. Объем выборок по годовым удельным выбросам, с учетом пропусков в базе данных, составил 1244 записи (табл. 1).

Таблица 1

Статистическое описание выборки полученных значений годовых удельных показателей выброса трития европейскими АЭС за период с 1995 по 2017 гг.

Параметр	Значение
N наблюдений	1244
Среднее, ГБк/(ГВт·ч)	0,428
Медиана, ГБк/(ГВт·ч)	0,076
Нижний квартиль q_1 , ГБк/(ГВт·ч)	0,034
Верхний квартиль q_3 , ГБк/(ГВт·ч)	0,161
Минимум, ГБк/(ГВт·ч)	$5,61 \cdot 10^{-4}$
Максимум, ГБк/(ГВт·ч)	4,378
Стандарт. откл-е, ГБк/(ГВт·ч)	0,273

Гипотеза о том, что удельные показатели описываются нормальным распределением, была отклонена критериями Шапиро–Уилка и Колмогорова–Смирнова [12, 13]. По всем показателям заметно значительное превышение средних значений над медианными, что указывает на сильное отклонение распределений частоты повторяемости исследуемых значений от нормальной кривой. В связи с чем было решено использовать медианные удельные показатели выброса, так как медиана менее чувствительна к статистическим выбросам, в отличие от значения среднего. Динамика значений медиан удельных показателей за пятилетние интервалы времени в период с 1995 по 2017 гг. представлена на рис. 1.

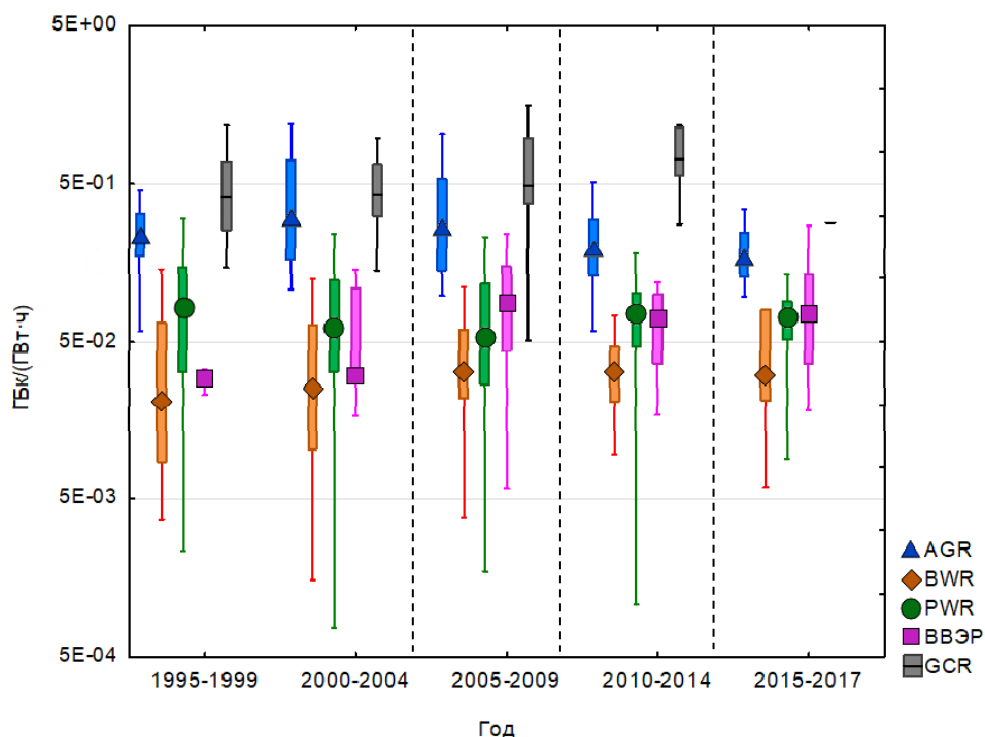


Рис. 1. Медианные удельные показатели выброса трития в период с 1995 по 2017 гг.

Значимость временных линейных тенденций удельных показателей оценены с помощью ранговых коэффициентов Спирмена (табл. 2), уровень значимости тренда при этом составил 0,05 [14].

Из рис. 1 видно, что наибольший удельный показатель выброса трития имеют газоохлаждаемые реакторы (GCR) и их второе поколение – продвинутое газоохлаждаемые реакторы (AGR). На сегодняшний момент в Европе не функционирует ни одна АЭС с газоохлаждаемым реактором старого типа. Последняя АЭС с данным типом РУ – Wylfa (Великобритания) была выведена из эксплуатации в 2015. Для реакторных установок типа AGR в целом заметно снижение удельного показателя выброса трития в атмосферу.

Таблица 2

Результаты оценки линейных трендов в динамике удельных показателей выброса трития европейскими АЭС с 1995 по 2017 гг.

Тип РУ	Число наблюдений N	R критерий Спирмена	p -значение	Тренд
AGR	152	–0,215	0,0076	Снижение
BWR	202	0,148	0,0349	Рост
GCR	62	0,256	0,0443	Рост
PWR	727	0,040	0,2776	Отсутствует
ВВЭР	100	0,190	0,0577	Отсутствует
Все РУ	1243	–0,014	0,6201	Отсутствует

Несмотря на выявленные в среднем за период 1995–2017 гг. повышенные уровни поступления трития в атмосферу от установок AGR, возможно достичь относительно небольших удельных показателей на отдельных АЭС с реакторными установками данного типа. Об этом свидетельствуют результаты расчетов средних рангов R_i^{CP} по формуле 1, которые позволили поделить все АЭС Европы на 3 категории: с наилучшей, устойчивой и наихудшей практикой выброса трития.

$$R_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{если } Q_{i,j} \leq q1, \\ 2, & \text{если } q1 < Q_{i,j} \leq q3, \\ 3, & \text{если } Q_{i,j} > q3. \end{cases} \quad (1)$$

Категории АЭС определены по границам квартильных размахов распределений вероятностей удельных показателей ($q1$ и $q3$ – 25-я и 75-я процентиля соответственно), вычисленных по совокупности всех станций Европы в период с 1995 по 2017 гг. По временным рядам ежегодных показателей $Q_{i,j}$, ГБк/(ГВт·ч) каждой i -ой станции за j -ый год присваивался ранг (1, 2 или 3) в зависимости от попадания в соответствующий квартиль.

Значения рангов R_i^{CP} , усредненных за весь период наблюдений по каждой станции, косвенно указывают на частоту попадания $Q_{i,j}$ в соответствующие квартили и позволяют классифицировать АЭС по искомым категориям. Границы категорий по средним рангам определены экспертно и составляют:

- 1–1,5 для наилучших практик ($Q_{i,j}$ чаще попадают в 1-ый квартиль);
- 1,5–2,5 – для устойчивых практик (2-й и 3-й квартили);
- 2,5–3 – для наихудших практик (преимущественно 4-й квартиль).

Значения квартилей приведены в табл. 1. В табл. 3 представлено количество АЭС с различными типами РУ в каждой из категорий, в скобках указан общий процент от реакторных установок данного типа в Европе.

Таблица 3

Количественное распределение АЭС Европы по группам с наилучшей, устойчивой и наихудшей практикой выброса ^3H

Тип РУ	Наилучшие практики	Устойчивые практики	Наихудшие практики
AGR	0	3 (43 %)	4 (57 %)
BWR	9 (69 %)	4 (31 %)	0
GCR	0	0	4 (100 %)
PWR	7 (17,5 %)	30 (75 %)	3 (7,5 %)
ВВЭР	1 (14 %)	5 (72 %)	1 (14 %)

В категории с наилучшей практикой ожидаемо доминируют реакторные установки, имеющие наименьший удельный показатель выброса трития: BWR (69 % от всех АЭС Европы данного типа). На трех АЭС с РУ типа PWR: Isar 1, Krümmel, Philippsburg (все Германия) удельный показатель выброса трития с 1995 по 2017 гг. не превысил 0,034 ГБк/(ГВт·ч) (границу квартиля q_1). В категории с устойчивой практикой для выбросов трития преимущественно представлены АЭС с реакторными установками типа PWR (75 % от всех АЭС Европы данного типа). В категорию «Наихудшие практики» в основном попали РУ типа GCR и их второе поколение – AGR. Это объясняется тем, что газоохлаждаемые реакторы имеют наибольший удельный показатель выброса трития в атмосферу. Данный тип реакторных установок не получил широкого распространения и представлен исключительно в Великобритании.

Используя медианные значения удельных показателей выброса трития, выполнена консервативная оценка поступления данного радионуклида в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС в мире с 1954 года. Консервативная оценка не учитывает миграцию трития между компартментами окружающей среды, а также его распад. Глобальная оценка ежегодного поступления трития в атмосферу с выбросами АЭС за период 1954–2017 гг. получена путем умножения медианного значения удельного показателя (табл. 1) на количество произведенной электроэнергии в рассматриваемый год всеми АЭС [11] в мире.

Основным антропогенным источником поступления трития в атмосферу были испытания ядерного оружия в период с 1945 по 1980 гг. Суммарная активность трития, поступившая в атмосферу в результате ядерных испытаний, составила $2,4 \cdot 10^{20}$ Бк [15]. На рис. 2 представлено сравнение поступления трития в атмосферу в результате выбросов АЭС и испытаний ядерного оружия.

Выполненная консервативная оценка показывает, что основной вклад в содержание трития в атмосфере во второй половине 20 века внесли испытания ядерного оружия. При этом доля суммарных выбросов АЭС составляет 4 % от естественной активности трития в атмосфере.

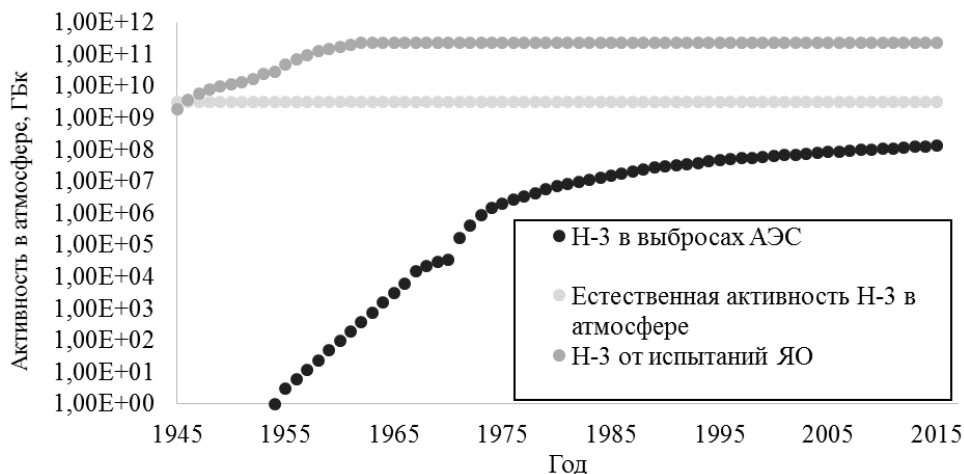


Рис. 2. Оценка поступления трития в атмосферу от различных источников

Заключение

Анализ данных Европейской комиссии показал, что наименьшие значения удельного показателя выброса трития относятся к АЭС с реакторными установками типа BWR. В категории наилучшей практики выбросов трития 69 % всех АЭС – станции с РУ BWR. Наибольшие значения удельного показателя выброса продемонстрировали реакторные установки типа GCR и AGR, которые, как и ожидалось показали наихудшую практику выброса трития (табл. 3).

Рост удельных показателей выброса трития характерен для АЭС с газоохлаждаемыми (GCR) и кипящими (BWR) реакторами. Это может быть связано с большим возрастом станций данных типов (в среднем около 40 лет) и, как следствие, деградацией технических узлов и компонентов, а также конструкционных материалов.

Консервативная оценка поступления трития в атмосферу показала, что глобальный вклад выбросов АЭС Мира при штатной работе станций составляет 4 % от естественной активности данного радионуклида в атмосфере. Основным источником, определяющим активность трития во второй половине XX века, были испытания ядерного оружия в период с 1945 по 1980 гг.

Список литературы

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Indicators for Nuclear Power Development Nuclear Energy Series No. NG-T-4.5 Technical Reports, IAEA, Vienna, 2015.

2. Международное агентство по атомной энергии, Мониторинг окружающей среды и источников для целей радиационной защиты: серия норм безопасности МАГАТЭ. №. RS-G-1.8. Вена, 2016.
3. Екидин А. А., Жуковский М. В., Васянович М. Е. / Идентификация основных дозообразующих радионуклидов в выбросах АЭС // Атомная энергия. 2016, т. 120, № 2, с. 106–108.
4. Пышкина М. Д. / Определение основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС PWR И ВВЭР // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2017, № 2 (18), с. 98–107.
5. Екидин А. А., Антонов К. Л., Жуковский М. В. / Оценка загрязнения атмосферы тритием при испарении воды с поверхности промышленных водоемов // Вопросы радиационной безопасности. 2012, № 3 (67), с. 3–10.
6. Екидин А. А., Васильев А. В., Пышкина М. Д. [и др.] / Оценка поступления трития в атмосферу из брызгальных бассейнов Балаковской АЭС в холодный период // Ядерная и радиационная безопасность. 2017, № 3 (85), с. 35–46.
7. Екидин А. А., Васильев А. В., Васянович М. Е. [и др.] / Анализ возможности поступления трития в атмосферу из баков запаса дистиллята (на примере Балаковской АЭС) // Вопросы радиационной безопасности. 2019, № 1 (93), с. 16–24.
8. Цикунов А. Г., Алексеев В. В., Забродская С. В., Тыклеева К. В. / Образование трития в технологических средах быстрых реакторов // Ядерно-реакторные константы. 2015, вып. 2.
9. Investigation of the Environmental Fate of Tritium in the Atmosphere. Part of the Tritium Studies Project: CNSC, 2009, 103 p.
10. European Commission Radioactive Discharges Database (RADD) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://europa.eu/radd/nuclideDischargeOverview.dox?pageID=NuclideDischargeOverview>. Дата обращения 10.09.2018.
11. The Database on Nuclear Power Reactors / The Power Reactor Information System (PRIS) of the IAEA [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iaea.org/pris/>. Дата обращения: 10.09.2018.
12. Shapiro S. S., Wilk M. B. / An analysis of variance test for normality (complete samples) // Biometrika. 1965, vol. 52, N 3/4, p. 591–611.
13. Критерий согласия: Критерий Колмагорова [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://nsu.ru/mmfvims/chernova/ms/lec/node45.html>. Дата обращения 01.05.2019.
14. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. – М: Физматлит, 2006, 816 с.
15. Десятов Д. Д., Екидин А. А. / Оценка поступления трития в окружающую среду от выбросов АЭС // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2018, № 1 (21), с. 88–96.

Tritium in releases of nuclear reactor installations of various type

E. I. Nazarov^{1,2}, A. V. Vasiliev¹, A. A. Ekidin¹, M. E. Vasyanovich¹

¹Institute of Industrial Ecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

²Ural Federal University named after the first President of Russia
B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
e.nazarov1005@gmail.com

The practice of generating electricity from nuclear power plants in Europe with various types of reactor installations in the period from 1995 to 2017 was analyzed in the context of assessing the release of tritium into the atmosphere. For each European nuclear power plant, the median specific indicator of tritium release (GBq/GWh) was calculated. Depending on this indicator, all stations were divided into 3 types: with the best, stable and worst discharge practices. A conservative estimate was made of the contribution of various nuclear reactor installations to tritium activity in the atmosphere.

УДК 621.039.3

Выбор способа кондиционирования тяжелой воды после эксплуатации реактора ПИК

**А. А. Брык, И. А. Алексеев, С. Д. Бондаренко,
Д. А. Кузьмин, О. А. Федорченко**

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, г. Гатчина, Россия
bryk_aa@pnpi.nrcki.ru

Как известно, тяжелая вода в ядерных реакторах используется в качестве замедлителя и отражателя потоков нейтронов и в процессе эксплуатации разбавляется. При этом ядерно-физические свойства тяжелой воды ухудшаются. Таким образом, после эксплуатации реакторов требуется производить очистку тяжелой воды.

В работе рассмотрены способы изотопной очистки тяжелой воды от протия на примере слива с бака тяжеловодного отражателя реактора ПИК в 2016 году. Для восстановления изотопного состава тяжелой воды рассмотрены варианты ее переработки методами ректификации воды и изотопного обмена вода-водород (СЕСЕ – технология) на существующих в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ установках.

Введение

На реакторе ПИК, расположенном в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, по завершению эксплуатации тяжеловодного отражателя (далее ТВО) в период с 2010 по 2016 гг. выяснилось, что химическое качество тяжелой воды заметно ухудшилось: практически все показатели выросли в несколько раз, содержание продуктов коррозии превысило установленные нормы. Во время слива воды с бака ТВО произошло разбавление части тяжелой воды в количестве 7800 кг от концентрации дейтерия 99,86 ат. % до 99,58 ат. % [1].

В целях оптимизации стоимости переработки данной воды, кондиционирование (доведение того или иного материала до стандарта, которому он должен соответствовать) тяжелой воды следует проводить непосредственно на месте. В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ для этих целей существует две установки, которые успешно эксплуатировались: на основе метода ректи-

фикации воды и изотопного обмена в системе вода-водород (СЕСЕ технология). А также установка извлечения трития (УИТ), которая сооружается специально для изотопной очистки тяжелой воды реактора ПИК.

В данной статье будет рассмотрен процесс депротизации, т. е. цель изотопной очистки тяжелой воды после физического пуска реактора – извлечение протия и получение тяжелой воды с концентрацией атомов дейтерия не ниже 99,8 ат. %. Так как значение концентрации 99,8 ат. % является нижним эксплуатационным пределом для тяжелой воды в ТВО реактора ПИК, то дополнительно рассчитано увеличение содержание дейтерия до концентраций 99,86 ат. % и 99,9 ат. %. В статье приведено описание установок, методика расчета оптимальных режимов работы установок и полученные результаты.

Установка ректификации тяжелой воды КС «ФМ ПИК»

Установка ректификации тяжелой воды критического стенда «физмодель реактора ПИК» (КС «ФМ ПИК») создавалась для поддержания концентрации дейтерия в тяжелой воде отражателя и других тяжеловодных устройств КС «ФМ ПИК» на необходимом уровне (не ниже 99,8 ат. %). Принцип работы основан на использовании метода ректификации воды в насадочных колоннах [2].

Установка состоит из четырех ректификационных колонн высотой 14 м, диаметром 80 мм (рис. 1). Колонны заполнены спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали на высоту 10 м.

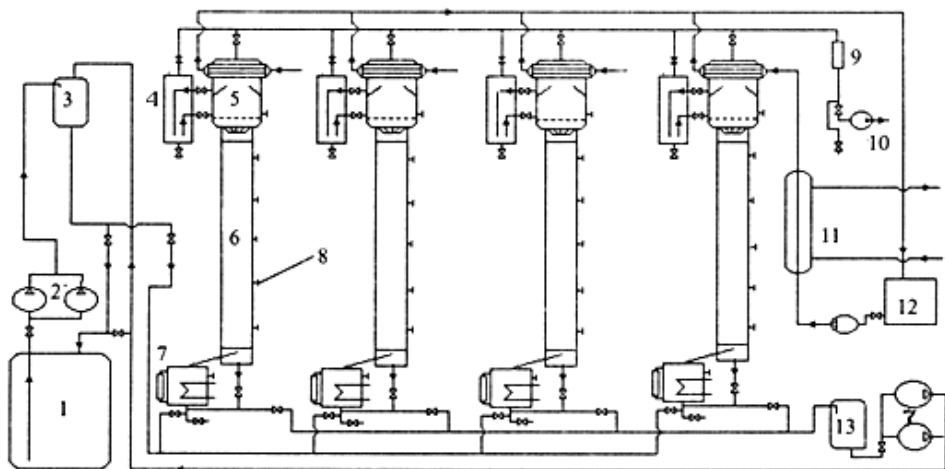


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки ректификации КС «ФМ ПИК»: 1 – бак отражателя; 2 – насосы для подачи тяжелой воды; 3 – емкость с исходной тяжелой водой; 4 – головной резервуар; 5 – конденсатор; 6 – насадочная колонна; 7 – куб-испаритель; 8 – проботборник; 9 – система осушки; 10 – вакуумный насос; 11 – теплообменник; 12 – бак с деминерализованной охлаждающей водой, 13 – приемная емкость обогащенного продукта

Установка работает при атмосферном или пониженном давлении в различных режимах. Для решения поставленной задачи рассмотрены два режима при атмосферном давлении. В первом вся исходная вода подается из бака тяжеловодного отражателя физмодели реактора ПИК (1) одним из насосов (2) в электронагреватель (на схеме не указан), где нагревается до рабочей температуры и поступает в испаритель (7). На участке между электронагревателем и испарителем установлен мерный бачок (3), позволяющий в период пуска и наладки установки следить за расходом воды.

В испарителе (7), снабженном электрообогревом, исходная вода испаряется и в виде водяного пара поступает в нижнюю часть колонны (6) под насадку. Поднимающийся вверх по колонне пар проходит через насадку и поступает в голову колонны. В голове колонны пар конденсируется на встроенном трубчатом дефлегматоре (5) и конденсат стекает вниз колонны. В таком режиме против непрерывно накапливается в головном резервуаре (4).

Накопленный в испарителях концентрированный по D_2O продукт переливается из одного испарителя в последующий, и только из последнего сливается в бак-сборник готового продукта (13) и насосами возвращается в бак физмодели реактора ПИК. Получается, что вся вода постоянно циркулирует по испарителям, отсюда и название режима – непрерывный с большим кубом.

Во втором режиме организуется подача питания в одну из точек пробоотбора (8) каждой колонны. Кондиционная вода отбирается из куба, а против извлекается из головного резервуара (4) колонн.

Установка ЭВИО

Опытно-промышленная установка ЭВИО (электролиз воды, изотопный обмен) для разделения изотопов водорода на основе методов химического изотопного обмена между водой и водородом и электролиза (рис. 2) используется для получения кондиционной тяжелой воды и газообразного дейтерия, а также для отработки технологии разделения изотопов водорода.

В настоящее время основными частями установки являются: две колонны каталитического изотопного обмена КИО-1 и КИО-2 диаметром 96 мм, общей высотой 7,5 и 6,9 м соответственно и щелочной электролизер. Колонны изотопного обмена заполнены чередующимися слоями гидрофобного катализатора и гидрофильной спирально-призматической насадки из нержавеющей стали. В качестве нижнего узла обращения потоков на установке используется щелочной электролизер ФС-525 с производительностью по водороду до 5 м³/ч. В состав установки ЭВИО также входит система поддержания заданной температуры (греющий контур), вспомогательное оборудование, контрольно-измерительные приборы, компьютерная система сбора и хранения информации.

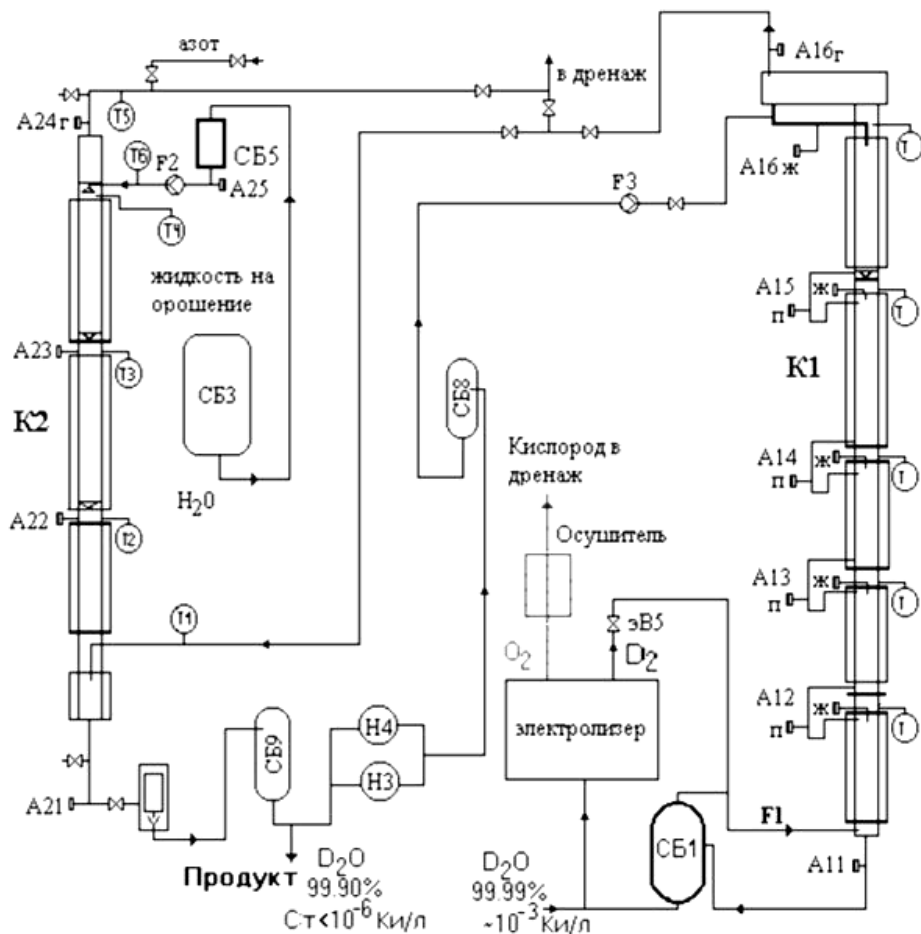


Рис. 2. Принципиальная схема установки ЭВИО: K1, K2 – колонны каталитического изотопного обмена; СБ1 – емкость для тяжелой воды; СБ3, СБ5 – емкости для дистиллированной воды; СБ8, СБ9 – емкости для тяжелой воды; Н3, Н4 – насосы; А – точки пробоотбора; F1, F2, F3 – расходомеры для газа и воды

Колонны изотопного обмена состоят из секций (царг), между которыми расположены перераспределители орошения. Каждая секция имеет греющую рубашку для поддержания температуры колонны в диапазоне 300–360 К. Рабочее давление в колоннах – 0,13–0,4 МПа. Секции колонн соединены на фланцах, что позволяет при необходимости извлекать катализатор и насадку. [3].

Установка извлечения трития из тяжелой воды реактора ПИК

Для извлечения трития и протия из тяжелой воды реактора ПИК в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ создается специальная установка извлече-

ния трития (УИТ). Принципиальная схема установки для переработки разбавленной тяжелой воды представлена на рис. 3, подробное описание остальных узлов представлено в [4].

В УИТ используется комбинация методов:

– каталитического изотопного обмена в системе «жидкая вода-водород» на гидрофобном катализаторе для извлечения протия и трития из тяжелой воды, и предварительного концентрирования трития;

– криогенной дистилляции дейтерий-тритиевой смеси для конечного концентрирования трития.

Переработку имеющейся разбавленной тяжелой воды возможно провести на УИТ с использованием колонн КИО (LPCE#1 и LPCE#2), электролизной установки и систем обращения с тяжелой водой. Блок криогенной дистилляции для выполнения поставленной задачи использоваться не будет.

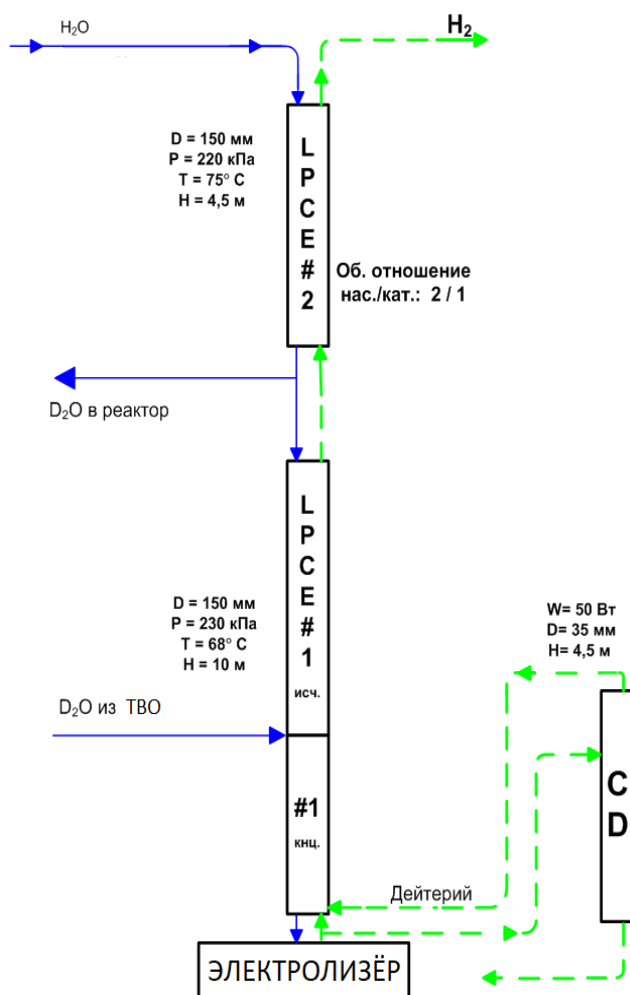


Рис. 3. Принципиальная схема УИТ: LPCE – колонны изотопного обмена, CD – криогенная дистилляция

Методика и основные результаты расчета

Расчет и сравнение установок изотопной очистки тяжелой воды проводился по двум параметрам: время работы, необходимое для достижения заданной концентрации дейтерия в перерабатываемой воде, и материальные затраты, которые складывались из потребления электроэнергии и охлаждающей воды. Приняли, что количество отвального продукта не должно превышать 2 % от исходного количества воды.

Последовательность расчета:

1. Выбор условий работы установок и оптимальной точки питания.

Выбор условий работы установок ректификации тяжелой воды и ЭВИО производили на основании большого опыта их эксплуатации, использовали уже отработанные оптимальные режимы работы, а для УИТ приняты проектные данные. Для выбора оптимальной точки питания установок строили профили концентраций по имеющимся данным запусков установок.

Для установки ректификации тяжелой воды КС «ФМ ПИК», с количеством ступеней разделения в каждой колонне $N = 300$, для режима с питанием оптимальная точка подачи некондиционной воды соответствует 125 ступени (высота одной из точек пробоотбора колонн). Поток охлаждающей технической воды для 4-х колонн составляет 4700 кг/ч. Потребляемая электрическая мощность приведена в табл. 1.

Таблица 1

Режимы работы установки ректификации КС «ФМ ПИК»

Режимы работы установки при атмосферном давлении	Описание режима	Мощность, потребляемая оборудованием за 1 ч работы установки, кВт
С большим кубом	Работа 4-х ректификационных колонн, количество ступеней разделения в каждой колонне $N = 300$	50
С подачей питания	Питание отдельно в каждую из 4-х колонн на высоту $N = 125$ и непрерывным отбором из испарителя и конденсатора	48

На установке ЭВИО: депротизацию тяжелой воды проводим при давлении 160–170 кПа, при токе через электролизер 340 А ($4,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ по H_2), температура в колоннах 72–75 °С, температура газа и конденсата 12 °С между колоннами. Мощность, потребляемая оборудованием за 1 ч работы установки 45,5 кВт. Поток охлаждающей воды электролизера составляет 800 кг/ч, на охлаждение конденсаторов колонн подается 700 кг/ч воды. Итого технической охлаждающей воды установка ЭВИО использует $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Питание подается на высоту засыпки 2000 мм, что соответствует верху второй царги колонны К1.

Для УИТ принята производительность электролизера по водороду $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Для расчета принято, что УИТ потребляет проектные 400 кВт·ч электроэнергии. Материальные затраты учитывают только расходы на электро-

энергию без учета времени на накопление дейтерия в электролизере и расходов на охлаждающую воду (так как контур охлаждения замкнут). В выполненном расчете не учитывается время на начальное накопление дейтерия в электролизере. Питание подается в точку на высоте 7000 мм от низа первой колонны

2. Расчет времени работы установки, необходимого для решения поставленной задачи.

Расчет времени работы установки, необходимого для достижения поставленной задачи, производился с помощью ранее разработанных математических моделей. Программы «Dynamic Separation RK4» и «EVIO-5» были разработаны в ОФТР ЛРИВ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Первая для моделирования работы ректификационной колонны, а вторая для моделирования работы опытно-промышленной установки «ЭВИО», она подходит и для расчета УИТ [5–7].

3. Экономический расчет: энергозатраты и затраты на охлаждающую воду.

Исходя из времени работы установок, потребляемой ими мощности электроэнергии и расхода охлаждающей технической воды, с учетом установленной для НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ стоимости электроэнергии, технической воды и ее сбросов в канализацию, была рассчитана стоимость переработки некондиционной воды рассмотренными способами.

Результаты расчетов кондиционирования 7800 кг разбавленной тяжелой воды на установках ректификации тяжелой воды КС «ФМ ПИК», ЭВИО и УИТ приведены в табл. 2, а их графическое представление на рис. 4.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 2 установка ЭВИО быстрее справится с поставленной задачей очистки тяжелой воды, слитой с бака ТВО реактора ПИК, при этом материальные затраты на электроэнергию и охлаждающую воду как минимум в десять раз меньше, чем те же затраты установки ректификации тяжелой воды КС «ФМ ПИК». На УИТ поставленная задача может быть решена быстрее, чем на других установках, но потребует больших материальных затрат по сравнению с установкой ЭВИО.

На основании сравнения результатов расчета материальных затрат и времени необходимого для кондиционирования тяжелой воды методами ректификации воды и химического изотопного обмена в системе вода-водород показаны преимущества метода химического изотопного обмена в системе вода-водород: переработка этим методом осуществляется намного быстрее и дешевле.

Таблица 2

Сравнение времени переработки и затрат на обогащение разбавленной тяжелой воды различными методами

Способ депротизации	Концентрация дейтерия в продукте, ат. %	Время работы установок, ч	Материальные затраты, млн. руб.	Стоимость переработки кг некондиционной воды, руб./кг
Установка депротизации тяжелой воды КС «ФМ ПИК»	99,8	5 600 (7,7 мес.)	3,049	394
	99,86	8 400 (11,5 мес.)	4,574	591
	99,9	11 200 (15,3 мес.)	6,099	788
Непрерывный режим с большим кубом	99,8	4 830 (6,6 мес.)	2,580	334
	99,86	6 787 (9,3 мес.)	3,625	469
	99,9	9 018 (12,4 мес.)	4,816	624
Установка депротизации тяжелой воды КС «ФМ ПИК» Режим с питанием	99,8	1 570 (2,2 мес.)	0,515	67
	99,86	2 526 (3,5 мес.)	0,829	107
	99,9	3 555 (5 мес.)	1,167	151
Установка ЭВИО	99,8	667 (0,9 мес.)	1,416	183
	99,86	1 070 (1,5 мес.)	2,238	290
	99,9	1 504 (2,1 мес.)	3,146	407
УИТ	99,8	667 (0,9 мес.)	1,416	183
	99,86	1 070 (1,5 мес.)	2,238	290
	99,9	1 504 (2,1 мес.)	3,146	407

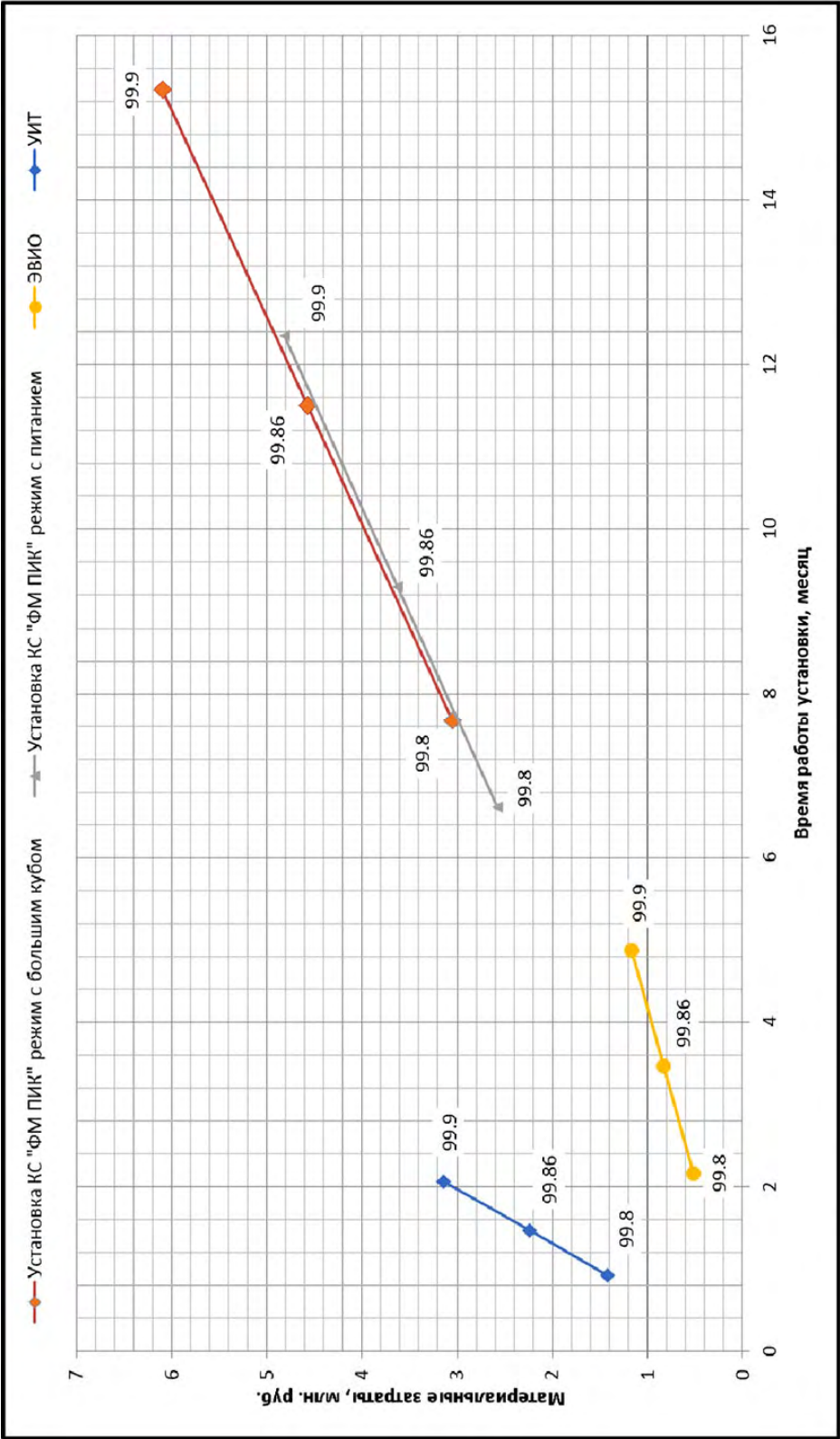


Рис. 4. График сравнения материальных затрат и времени на переработку некондиционной тяжелой воды

Список литературы

1. Бондаренко С. Д., Воронина Т. В., Захаров А. С., Коноплев К. А., Машетов В. П., Переверза Г. И., Тищенко В. Н., Тугушева Д. Ю. Опыт эксплуатации тяжеловодного отражателя реактора ПИК в период с 2010 по 2016 гг. Материалы VIII научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике «АТОМЭНЕРГОАНАЛИТИКА» – г. Сосновый Бор, 2017.
2. Alekseev I. A., Baranov I. A., Bondarenko S. D., Chernoby S. N., Fedorchenko O. A., Sukhorukova G. A., Trenin V. D., Uborski V. V. Full-scale experimental studies of the various type mass exchange packings by water distillation. *Fusion Technology*, 1995, vol. 28, N 3, p. 1579.
3. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д., Васянина Т. В., Коноплев К. А., Федорченко О. А., Уборский В. В. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода-водород в ПИЯФ РАН. Перспективные материалы. Специальный выпуск (8), 2010, с. 203.
4. Алексеев И. А., Бондаренко С. Д., Васянина Т. В., Федорченко О. А. Установка для очистки тяжелой воды от трития и протия. Патент на полезную модель № 174132. Роспатент, Бюл. № 28, 2017.
5. Федорченко О. А., Алексеев И. А., Тренин В. Д. Исследование нестационарного процесса разделения бинарных смесей в колонне (закрытая схема с двумя резервуарами) в широком диапазоне концентраций. Теоретические основы химической технологии, 1997, т. 31, 1, с. 28.
6. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Trenin V. D., Uborski V. V. Computer Simulation of the Water and Hydrogen Distillation and CECE Process and Its Experimental Verification. *Fusion Technology*, 1995, vol. 3, p. 1485.
7. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Vasyanina T. V. Recent Progress in the Experimental Study of LPCE Process on «EVIO» Pilot Plant. *Fusion Science and Technology*, 2017, vol. 71, N 4, p. 432.

Selection of the method of conditioning heavy water after operation of the PIK reactor

A. A. Bryk, I. A. Alekseev, S. D. Bondarenko, D. A. Kuzmin,
O. A. Fedorchenko

NRC «Kurchatov Institute» – PNPI, Gatchina, Russia
bryk_aa@pnpi.nrcki.ru

In nuclear reactors, heavy water is used as a moderator and reflector of neutron fluxes. The water is diluted during the operation. This leads to the deterioration of the nuclear-physical properties of heavy water. It is necessary to clean heavy water after operating the reactors.

The article deals with the methods of isotopic purification of heavy water from protium on the example of discharge from the tank of the heavy water reflector of the PIK reactor in 2016. We used the methods of water rectification and water-hydrogen isotope exchange (CECE technology) to restore the isotopic composition of heavy water at the facilities of the NRC «Kurchatov Institute» – PNPI.

УДК 543.053

Разработка методики контроля содержания трития в воздухе производственных помещений

**А. Н. Букин, В. С. Мосеева, С. А. Марунич, Ю. С. Пак,
М. Б. Розенкевич, В. Г. Барчуков¹, А. А. Максимов¹**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
¹ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России

Рассмотрены особенности анализа трития в газовых средах в области низких концентраций трития. Предложен новый скрубберный метод пробоотбора на основе фазового изотопного обмена воды. Проведенные испытания опытного пробоотборника скрубберного типа МТ-01 продемонстрировали его преимущества по сравнению с устройствами барботажного типа: малое время отбора, низкая степень разбавления пробы. Для МТ-01 наблюдается явление эффекта «памяти», которое оказывает влияние на последующие 3–4 измерения.

Введение

Современный уровень безопасности на атомных станциях и ядерных объектах обеспечивает максимально возможное удержание образующихся радионуклидов. Наиболее значимый вклад в выбросы ядерных объектов вносит радиоактивный изотоп водорода – тритий [1]. Изучение мутагенных свойств трития и его влияния на окружающую среду приводит к постоянному ужесточению ядерного законодательства [2]. Повышенное внимание к тритию также объясняется его инертностью к стандартным системам улавливания радионуклидов, что снижает надежность методов отбора проб и их анализа, усложняет разработку соответствующих регламентов по обращению с ним.

Способы измерения и пробоотбора трития зависят от его химической формы и уровня концентраций. В воздухе рабочих помещений тритий может содержаться в форме молекулярного водорода (НТ), паров тритированной воды (НТО) и в форме органически связанного трития (ОСТ). Наиболее опасными формами трития являются пары тритированной воды и ОСТ. Эти соединения могут вступать в изотопное взаимодействие с молекулой ДНК и вызывать разнообразные мутации. Опасность ОСТ, кроме того, заключается в длитель-

ном времени полувыведения из организма человека: для ОСТ – от 40 суток до года, в зависимости от вида ОСТ, а для НТО – 10 дней [3]. Тритий в форме молекулярного водорода имеет низкую скорость обмена с водородом в растениях и малый период полувыведения, что не приводит к его существенному накоплению в биомассе. Подробный обзор работ по выведению трития из организма человека представлен в [4]. Согласно [5], допустимая среднегодовая объемная активность трития в форме НТО в воздухе для населения составляет 1900 Бк/м^3 , а для персонала категории А в этой форме – $4,4 \cdot 10^5 \text{ Бк/м}^3$, и в форме НТ – $4,4 \cdot 10^9 \text{ Бк/м}^3$. То есть необходимый диапазон измерения концентраций трития составляет не менее десяти порядков: от природного фона вблизи ядерных объектов ($0,1\text{--}10 \text{ Бк/м}^3$) до 10^9 Бк/м^3 в технологических потоках. Наиболее распространенными способами определения трития в газе являются методы анализа, основанные на измерении радиоактивности: ионизационные камеры, жидкостные и твердотельные сцинтилляционные счетчики, пропорциональные счетчики. Сравнение различных методов измерения активности трития в газовой фазе изложено в работе [6].

При удельной активности измеряемого газа более $0,1\text{--}10 \text{ Бк/м}^3$ эффективными средствами контроля загрязнения воздуха являются ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и твердотельные сцинтилляционные детекторы. Несмотря на низкую чувствительность, ионизационные камеры – наиболее распространенный способ непрерывного контроля радиационной обстановки на ядерных объектах. Однако они не являются селективными к различным формам трития, а также к другим типам радионуклидов, например, к радиоактивным благородным газам и ^{14}C . Возможно существенно повысить чувствительность измерений за счет использования усиливающего газа, применяемого в пропорциональных счетчиках, но такой метод является периодическим, что не всегда допустимо. Твердотельные сцинтилляционные детекторы обладают существенно меньшей эффективностью, по сравнению с жидкостными. В настоящее время перспективным направлением можно считать использование специальных детектирующих сборок из сцинтилляционного оптоволоконка [7].

Для измерения концентрации трития в газе в диапазоне менее 10 кБк/м^3 применяются методы предварительного пассивного (адсорбция на цеолитах) или активного (барботаж через слой жидкого поглотителя или вымораживания атмосферной влаги) пробоотбора [8–9] с последующим измерением полученного жидкого образца на сцинтилляционном счетчике. Например, для измерения удельной активности смеси «воздух-НТ-НТО» ее пропускают через ряд барботеров с чистой водой, что позволяет извлечь НТО, а далее оставшийся в газе тритий в форме водорода окисляют в каталитическом реакторе и повторно извлекают образовавшиеся пары НТО. По аналогичной схеме работают адсорбционные осушители: ОСТ улавливают на угольных фильтрах или осмотических установках, для извлечения НТО применяются осушители на основе силикагелей или цеолитов, а молекулярный НТ извлекается после его каталитического окисления. На сегодняшний день существует несколько про-

мышленно реализуемых пробоотборников абсорбционного типа, такие как: Marc7000 (SDEC, Франция), TASC-НТО-НТ-С14 (Overhoff Technology Corporation, США), V3H14C (VF Nuclear, Чехия) и т. д. [10–12]. Соотношение объема поглотителя (для сравниваемых устройств – от 20 до 200 мл) и количества отбираемого газа (до 50 л/ч) определяет время пробоотбора, степень разбавления пробы (60–100 раз), а, следовательно, и точность полученных результатов. При концентрациях трития менее $0,1 \text{ кБк/м}^3$ время отбора газа на таких устройствах может составлять до недели, что исключает возможность определения динамики поступления трития в окружающую среду.

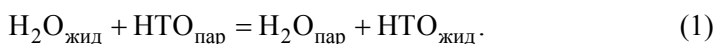
При использовании метода вымораживания паров воды не происходит дополнительного разбавления пробы, а время пробоотбора значительно сокращается. Например, согласно технической документации [12] пробоотборник H3R 7000 TRITIUM CONDENSER (SDEC, Франция) позволяет производить отбор проб тритированных паров с дискретностью 30–40 мин, а точность определения объемной активности составляет не менее $0,1 \text{ Бк/м}^3$ газа. Однако для контроля радиационной обстановки в помещении с относительной влажностью менее 40–30 % время отбора возрастает в 2–3 раза. Кроме того, малые объемы отбираемой пробы практически исключают возможность разработки комбинированного пробоотборного и измерительного устройства.

Таким образом, для создания единого подхода к контролю содержания трития даже в рамках одного промышленного объекта или аналитической лаборатории необходимо разрабатывать методику, учитывающую весь возможный диапазон изменения концентраций трития, а также методы пробоподготовки и анализа. Сочетание сорбционного или криогенного способов отбора тритированных паров со сцинтилляционными методами анализа подходит для контроля экологической обстановки, но не позволяет оперативно принимать решения в случае аварийных выбросов трития на самом объекте. Для непрерывного мониторинга радиационной обстановки в помещениях целесообразнее использовать ионизационные камеры, но при этом заметно падает чувствительность и точность анализа.

В рамках настоящей работы рассмотрена возможность применения нового пробоотборного устройства МТ-01 на основе фазового изотопного обмена (ФИО) воды. Ранее в работах [13, 14] было показано его преимущество по сравнению с барботажной схемой пробоотбора: время отбора (не более 1,5 ч после первого пуска), минимальное разбавление пробы (от 2 до 5 раз), возможность дискретного (каждые 10–15 мин) или непрерывного пробоотбора.

Методическая часть

Принцип работы пробоотборника МТ-01 основан на фазовом изотопном обмене между жидкой водой и парами тритированной воды с переводом трития в жидкую фазу:



Аппаратурно процесс ФИО реализуется в противоточных насадочных колоннах, заполненных высокоэффективной насадкой [15]. Принципиальная схема устройства МТ-01 для автоматического пробоотбора трития представлена на рис. 1.

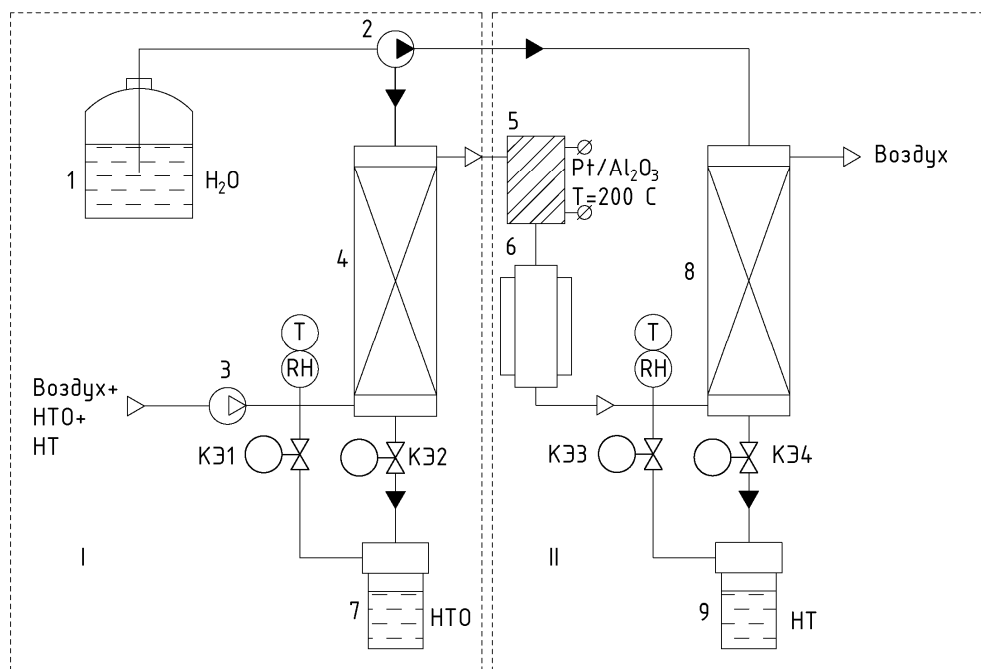


Рис. 1. Принципиальная схема автоматического селективного пробоотборника трития на основе фазового изотопного обмена воды

Селективность извлечения молекурного трития и паров тритированной воды в устройстве МТ-01 достигается за счет последовательной работы технологических частей I (отбор НТО) и II (отбор НТ). Воздух, содержащий тритий в виде паров воды и молекулярного водорода ($G_{\text{in}} = 115 - 300$ л/ч), с помощью газового компрессора 3 подается на вход колонки с независимыми потоками 4, заполненной нерегулярной спирально-призматической насадкой (СПН, размер элемента $2 \times 2 \times 0,2$ мм). Противотоком газу на питание аппаратов 4 и 8 из емкости 1 с помощью двухканального перистальтического насоса 2 подается дистиллированная вода природного изотопного состава. Параметры колонн являются идентичными: $H = 200$ мм, $D = 20$ мм. Очищенный от паров НТО воздух подается в узел каталитической конверсии молекулярного водорода 5 (катализатор – Pt/Al₂O₃), а далее через теплообменник 6 на вход колонны 8. Пробы тритированной воды собираются в приемных виалах 7 и 9 при помощи электромагнитных клапанов (КЭ1–КЭ4).

Высота насадочного слоя, загруженного в аппараты 4 и 8, температура проведения процесса и мольное соотношение потоков определяют степень очистки газа DF :

$$DF = \frac{\lambda}{\alpha - \lambda} \left[\left(\alpha / \lambda \right)^{n+1} - 1 \right],$$

При величине DF более 100 получаем, что эффективность извлечения трития составляет не менее 99 %:

$$E_{\text{НТО}} = 1 - \frac{1}{DF}.$$

Расчет объемной активности воздуха, обусловленной присутствием паров НТО, производился по результатам измерения объемной активности трития в первой приемной виае 7 по следующему уравнению:

$$A_{\text{НТО}} = \frac{A_{\alpha 1} (L_{in1} + H_{in} - H_{out})}{G_{in} E_{\text{НТО}}}.$$

Объемная активность воздуха за счет наличия молекулярного трития определялась по результатам измерения его объемной активности во второй приемной виае 9 с учетом проскокового значения трития после колонны 4:

$$A_{\text{НТ}} = \frac{A_{\alpha 2} L_{in2}}{G_{in} E_{ox} E_{\text{НТ}}} - \frac{A_{\alpha 1} (L_{in1} + H_{in} - H_{out})}{G_{in} E_{\text{НТО}} DF}.$$

Согласно приведенным выше уравнениям, воспроизводимость результатов пробоотбора зависит от точности поддержания потоков газа и жидкости, ошибки в определении влагосодержания, степени улавливания паров тритированной воды в массообменных колоннах, эффективности окисления молекулярного водорода в каталитическом реакторе и погрешности в определении концентрации трития на жидкостном сцинтилляционном счетчике. Суммарная погрешность измерения активности воздуха определялась по закону сложения ошибок, с учетом приборных погрешностей и частных ошибок различных стадий процесса измерения. Методика внесения в поток газа метки НТО, необходимой для калибровки прибора МТ-01, подробно изложена в работе [15]. Для получения метки в виде НТ применялся электролизер с твердополимерным электролитом МФ-4СК, в который заливалась вода известного изотопного состава. Отбор проб на анализ осуществляли путем окисления в сухом воздухе в пламенной горелке. Все эксперименты по получению НТ проводили при постоянной силе тока $I = 5$ А, а коэффициент разделения по тритию составил 5,8.

Экспериментальная часть и обсуждение

Эффективность извлечения трития

Первым этапом работы стало определение эффективности извлечения трития $E_{\text{НТО}}$ в насадочной колонке. Все эксперименты проводились при одинаковом влагосодержании отбираемого воздуха, соответствующем среднеста-

тистическим условиям в лаборатории: поток воздуха, насыщенный парами НТО при температуре $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $RH = 35\text{ }\%$. Содержание НТО в воздухе определялось по результатам полного вымораживания паров воды при температуре жидкого азота. Для каждой области концентраций было проведено по 20 параллельных измерений. Эффективность извлечения трития в виде паров воды составила около 91 %. Сравнение разрабатываемой скрубберной технологии с существующими барботажными методами в условиях отбора только паров НТО представлено в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение эффективности пробоотбора трития на проботборнике МТ-01 и приборах барботажного типа

$A_{уд},$ Бк/м ³	МТ-01			Барботажные методы				
	Ошибка, %	G , л/час	t , мин	Ошибка, %	Жидкость	G , л/час	t , мин	Ссылка
<10 ³	5–6,3	115–300	75–90	14,7	Этиленгли- коль	2,46	165	[16]
				6	Этиленгли- коль	0,225	720	[17]
				4–8	Вода	30	168–336	[18]
10 ³ –10 ⁵	3,8	115–300	75	0,25–3	–	–	–	[19]
>10 ⁵	1,8	115–300	75	>0,25	–	–	–	[19]

Следует отметить, что основная точность измерения концентрации трития в воздухе при скрубберном методе пробоотбора обусловлена ошибками в поддержании потоков газа G и жидкости L и при используемом дозирующем оборудовании составляет не менее 1,5 %. Для барботажной системы конечная ошибка измерения зависит от времени накопления и удельной активности отбираемого газа. Например, при точности измерения концентрации трития в отбираемой аликвоте 0,1 Бк/мл для барботажных методов ($G = 6\text{ л/ч}$, $V_{абс} = 60\text{ мл}$, $t_{отб} = 24\text{ ч}$) получаем, что ошибка определения удельной активности воздуха будет изменяться от 4,2 % при 1000 Бк/м³ до 42 % при 100 Бк/м³.

Селективное измерение объемной активности

Эффективность извлечения молекулярного трития будет определяться степенью его конверсии в каталитическом блоке. Поэтому сначала была определена температурная зависимость степени окисления водорода. В каталитический блок 5 (рис. 1) подавался воздух со следующими параметрами: объемный расход – 300 л/ч, концентрация водорода – 500 ppm, диапазон температур – от 160 до 220 °С. Обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению первого порядка:

$$-\ln(1 - E_{OX}) = kt.$$

Для используемого катализатора Pt/Al_2O_3 (содержание платины 5 масс. %) значение энергии активации E_A составило 19,2 кДж/моль, а минимальная температура проведения процесса для достижения степени конверсии водорода E_{OX} более 0,99–220 °С.

Далее для демонстрации возможности покомпонентного разделения смеси на прибор МТ-01 подавалась модельная смесь, включающая в себя пары тритированной воды и тритий, полученный в результате электролиза НТО. Для исследования была выбрана объемная активность, равная приблизительно 25 % от предельно допустимой объемной активности трития в воздухе для персонала категории А [5]: $A_{\Sigma} - 310,15$ кБк/м³, $A_{НТО} - 101,11$ кБк/м³; $A_{НТ} - 209,04$ кБк/м³. Результат селективного пробоотбора модельной смеси можно представить в следующем виде:

$$A_{\Sigma}^{мод} = (A_{НТО} \pm 4,9\%) + (A_{НТ} \pm 3,2\%).$$

Эффект памяти

При измерении трития в газовой фазе особое внимание уделяется эффекту «памяти» используемого прибора – влиянию результатов предыдущего измерения на последующие. В общем случае возникновение этого явления может быть обусловлено, например, адсорбцией паров НТО на внутренних поверхностях измерительных кювет или пробоотборных устройств. В исследуемом приборе основной причиной загрязнения является задержка насадочного слоя по жидкой фазе. Капли жидкости на насадке, оставшиеся после предыдущего измерения, обмениваются с новыми порциями воды и искажают результаты измерений. Возможно два основных способа устранения эффекта «памяти»: многократная промывка рабочим газом или газом, содержащим пары воды природного изотопного состава, а также термодерсorbционная обработка технологических коммуникаций. Устранение данного явления является сложной, но необходимой стадией в работе любого измерительного или пробоотборного устройства.

В настоящей работе эксперименты по определению эффекта «памяти» проводились при ступенчатом изменении активности отбираемых проб от 100 до 18 кБк/м³. Отдельное измерение занимало 75 мин и состояло из следующих операций: включение прибора (2 мин), выход в стационарное состояние (60 мин), отбор пробы (15 мин) и выключение прибора и новое включение при другой концентрации НТО в газе. Между отдельными пробоотборами дополнительного обезгаживания не производилось.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что для полного устранения эффекта памяти необходимо проведение не менее трех последовательных отборов проб. Так, после третьего пробоотбора ошибка в определении объемной активности уже не превышает 11 %, а в дальнейшем определяется только уровнем удельной активности трития (не более 2 %). Таким образом, при отсутствии дополнительных мер по очистке прибора эффект «памяти» наблюдается на протяжении следующих 3–4 пробоотборов, что необходимо учитывать при проведении прецизионных измерений.

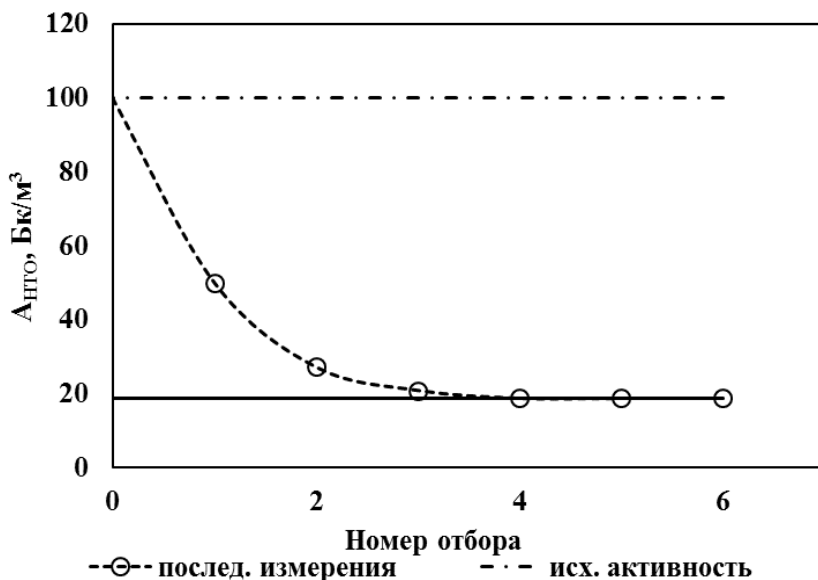


Рис. 2. Динамика изменения активности отбираемых проб воздуха при ступенчатом в 5,5 раз изменении концентрации НТО

Сравнение методов пробоотбора

Отбор проб воздуха осуществлялся одновременно в одних и тех же помещениях (производственные помещения, помещения постоянного пребывания персонала, гермообъем здания реактора) на предприятиях ГК Росатом (в т.ч. на АЭС с реакторами ВВЭР-1000) с помощью разрабатываемого устройства МТ-01 (время отбора 1,5 ч) и аттестованного расходомера-пробоотборника Overhoff TASC-НТ-НТО-С14 [20] (время отбора 24 ч). Условия во время испытаний: температура воздуха в помещениях $t = 23 \div 27$ °С, относительная влажность $RH = 35 \div 40$ %. Результаты исследования удельной активности трития в форме НТО представлены на рис. 3, 4.

Следует отметить, что большинство полученных результатов измерений удельной активности трития в воздухе рабочих помещений заметно ниже калибруемого в настоящей работе на приборе МТ-01 диапазона изменения объемной активности трития. На основе проведенной выше оценки примем значение приборной погрешности для исследуемых устройств одинаковым и равным 40 отн. %. Кроме того, заметно отличается время пробоотбора: 1,5 ч на МТ-01 и 24 ч на Overhoff. Это приводит к тому, что значения, полученные на МТ-01, характеризуют локальные выбросы трития, а на Overhoff — средний уровень концентраций за сутки. Однако из представленных на рис. 3, 4 данных видно, что данные по пробоотбору паров НТО для сравниваемых устройств в пределах приборной погрешности совпадают.

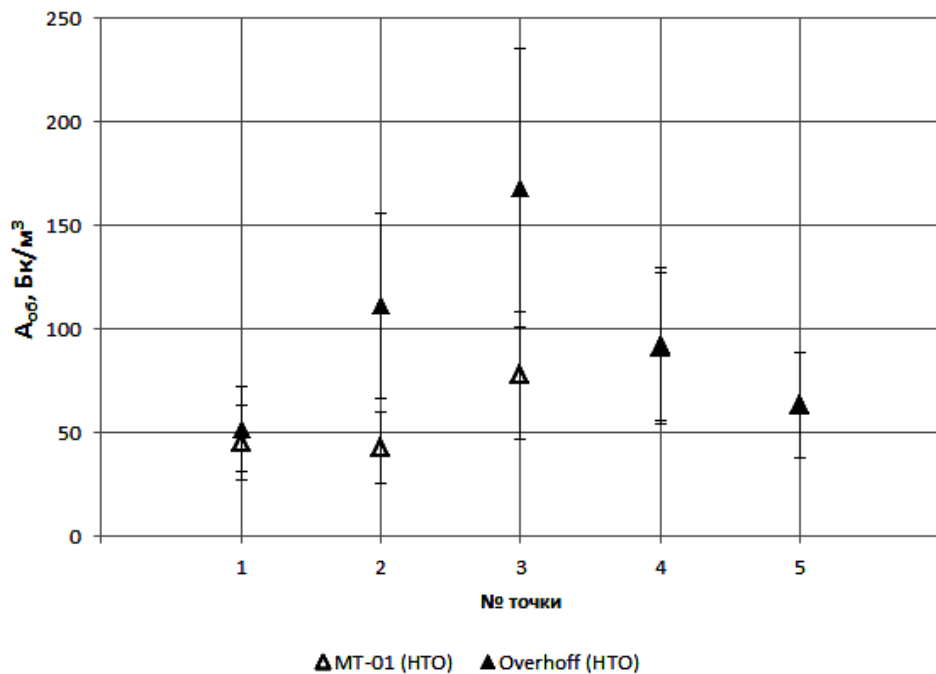


Рис. 3. Результаты измерений объемной активности НТО в воздухе

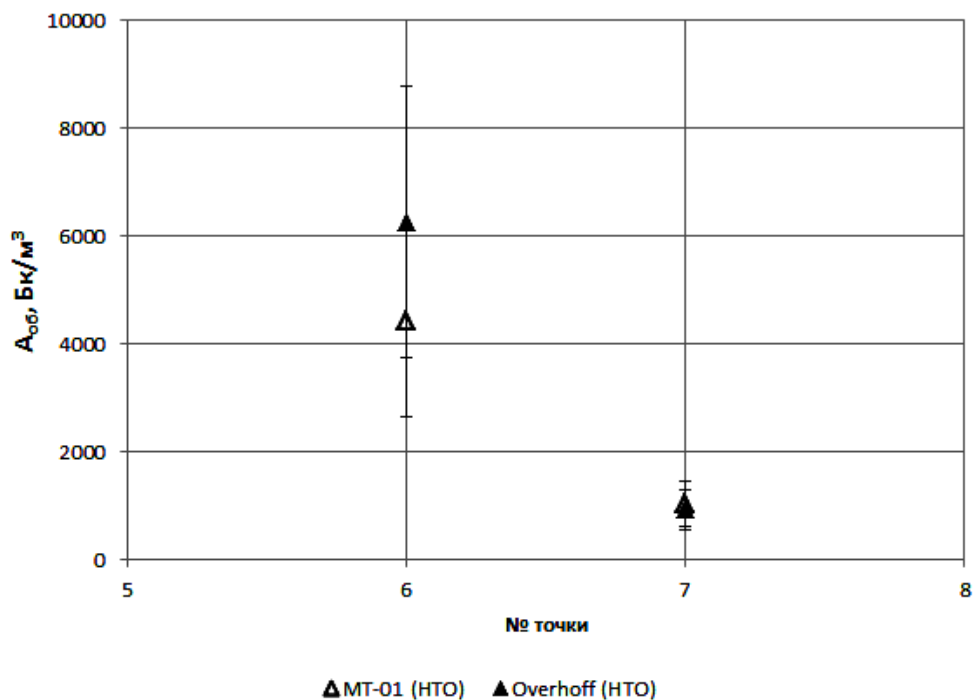


Рис. 4. Результаты измерений объемной активности НТО в воздухе

Производственные исследования также показывают различия в значениях удельной активности трития в форме НТ, полученных на сравниваемых устройствах (см. рис. 5, 6).

Результаты измерений объемной активности НТ, полученные на МТ-01, в большинстве точек показывают существенное расхождение, причем показатели, полученные на Overhoff, системно ниже показателей, полученных на МТ-01. Такое расхождение при определении НТ может быть объяснено проскоками трития в расходомере-пробоотборнике Overhoff, а также меньшим временем, требующимся для выхода МТ-01 на стационарный режим работы: достижение равновесной концентрации трития в виае и отбираемом воздухе для МТ-01 составляет 60 мин, в то время как расходомеру-пробоотборнику Overhoff для этого может потребоваться несколько суток (время пробоотбора на Overhoff в экспериментах составляло 24 ч).

Таким образом, принцип фазового изотопного обмена для оценки содержания трития в воздухе рабочей зоны можно считать более эффективным для измерения содержания НТ, однако для более полного подтверждения этого факта необходимо проведение дополнительных исследований с моделированием газовой среды.

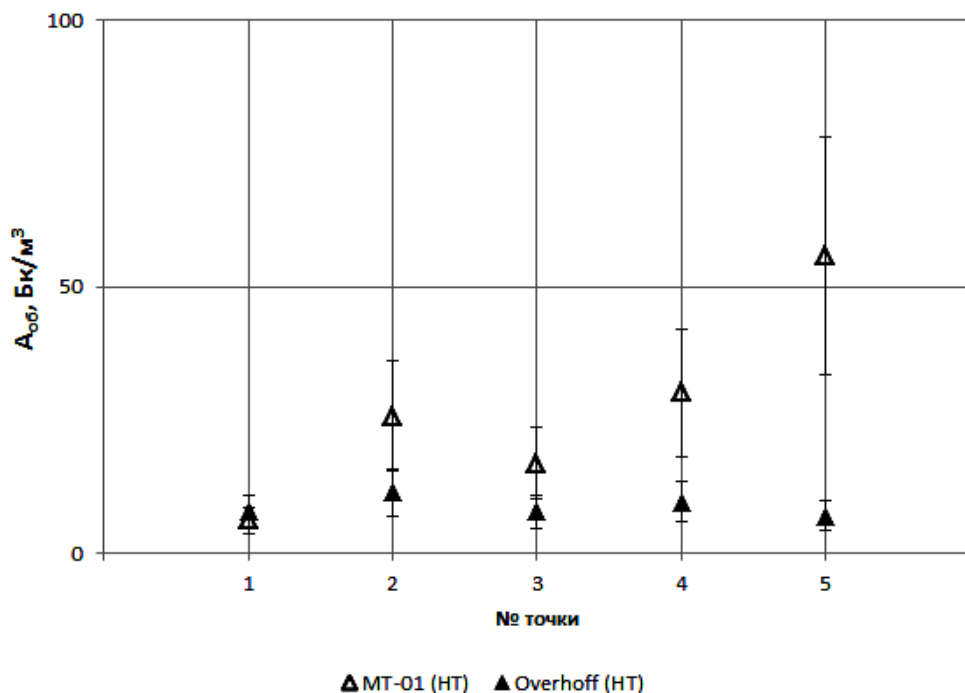


Рис. 5. Результаты измерений объемной активности НТ в воздухе

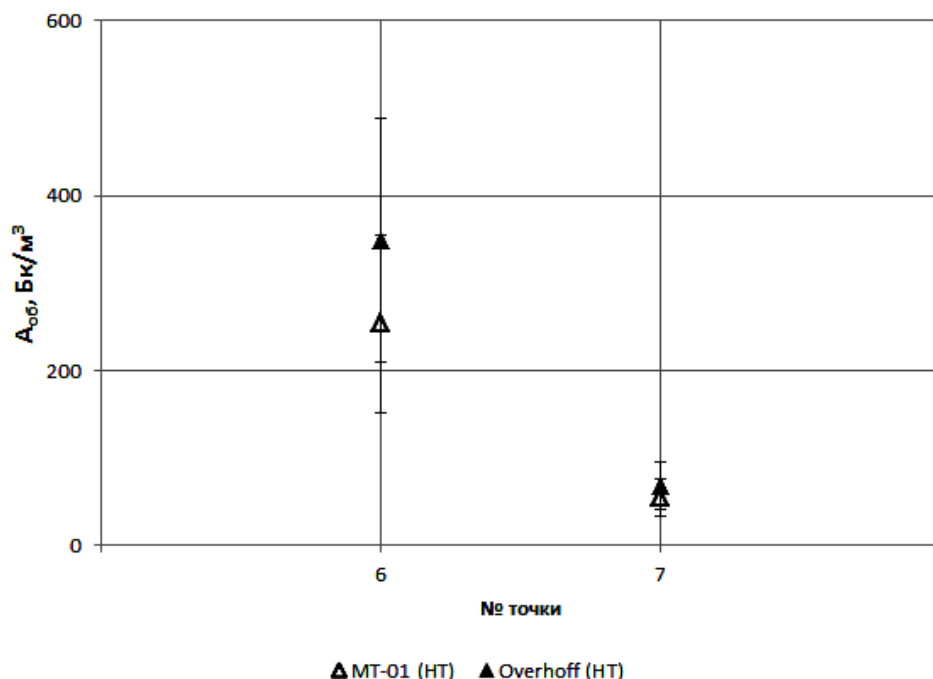


Рис. 6. Результаты измерений объемной активности НТ в воздухе

Заключение

В рамках настоящей работы проведено исследование эффективности пробоотборного устройства на основе фазового изотопного обмена воды MT-01 применительно к селективному отбору трития из газовых потоков. Эффективность извлечения трития в виде паров воды составила около 91 %, а эффективность окисления молекулярного водорода – 99,9 %. При изменении удельной активности отбираемого газа на протяжении 3–4 отборов наблюдается эффект «памяти» прибора. Сличение рассматриваемого устройства MT-01 с промышленным образцом TASC-HT-НТО-С14 барботажного типа показало высокую сходимость результатов.

Работа была выполнена в рамках программы УМНИК «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере», договор 13097ГУ/2018.

Список литературы

1. Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly «Sources, effects and risks of ionizing radiation». 13 October. 2016, p. 255–258.

2. Hill R. L., Johnson J. R. Metabolism and dosimetry of tritium. Health Physics. 1993, vol. 65, N 6, p. 628–647.
3. Барчуков В. Г., Кочетков О. А., Кузнецова Л. И., Кабанов Д. И., Сурин П. П. Нормативно-методическое обеспечение контроля содержания органических соединений трития в объектах окружающей среды (современное состояние проблемы) // АНРИ. 2018, № 3 (94), с. 1–10.
4. Балонов М. И., Чипига Л. А. Оценка дозы от поступления окиси трития в организм человека: роль включения трития в органическое вещество тканей // Radiation hygiene. 2016, т. 9, № 4, с. 16–25.
5. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. Санитарные правила и нормативы. – М.: Роспотребнадзор, 2009, 100 с.
6. Wood M. J., McElroy R. G. C., Surette R. A. Tritium Sampling and Measurement // Health Physics. 1993, vol. 65 (6), p. 610–627.
7. Jang K. W., Cho D. H., Yoo W. J. Fabrication and characterization of a fiber-optic radiation sensor for detection of tritium // Korean Journal of Optic. Phot. 2009, vol. 20 (4), P. 201–206.
8. Maro D. et al. The VATO project: An original methodology to study the transfer of tritium as HT and HTO in grassland ecosystem // Journal of env. radioactivity. 2017, vol. 167, p. 235–248.
9. Qin L., Xia Z., Gu S., Zhang D. A novel atmospheric tritium sampling system // Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2018, vol. 892, p. 127–133.
10. CDEC Tritium sampler [Электронный ресурс] // официальный сайт компании. URL: <https://radioprotection.sdec-france.com/tritium-sampler-4-vials-marc-7000.html> (дата обращения 25.12.19).
11. Overhoff technology corporation passive samplers [Электронный ресурс] // официальный сайт компании. URL: <http://overhoff.com/products.html> (дата обращения 25.12.19).
12. Vf nuclear [Электронный ресурс] // официальный сайт компании. URL: <https://vfnuclear.com/cz/produkty/zarizeni-pro-odber-3h-a-14c> (дата обращения 25.12.19).
13. Букин А. Н., Иванова А. С., Розенкевич М. Б., Пак Ю. С., Марунич С. А. способ отбора проб тритированной воды методом фазового изотопного обмена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017, т. 83, № 7, с. 27–31.
14. Мосеева В. С., Букин А. Н., Пак Ю. С., Марунич С. А., Викулов Д. Д. Оптимизация методики пробоотбора следовых количеств трития из воздуха рабочих помещений на основе фазового изотопного обмена воды // Успехи в химии и химической технологии. 2019, т. 33, № 1 (211), с. 91–93.

15. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // Fusion Sci. Technol. 2017, vol. 70, N 3, p. 435.
16. Munyon W. J., Reilly D. W., Webb J. AGHCF gaseous-effluent tritium sampling system: design considerations and performance testing results // Health physics. 2008, vol. 94, p. 75–85.
17. Wood M. J. Outdoor field evaluation of passive tritiated water vapor samplers at Canadian power reactor sites // Health physics. 1996, vol. 70, p. 258–267.
18. Duda J. M., Le Goff P., Leblois Y. Efficiencies of tritium (3H) bubbling systems // Journal of enviro. radioactivity. 2018, vol. 189, p. 236–249.
19. Davey E. C., McElroy R. G. (1985). Tritium Instrumentation for the Chalk River Nuclear Laboratories Tritium Extraction Plant // Fusion Technology. 1985, vol. 8(2P2), p. 2089–2094.
20. Методика МТ1.2.1.15.002.0238-2014 «Выполнение измерений при радиационном контроле трития и углерода-14 в помещениях АЭС с применением расходомера-пробоотборника TASC-НТ-НТО-С14 (МБК)». Аттестована ФГУП «ВНИИФТРИ». Свидетельство об аттестации №40063.4Д199/01.00294-2010 от 14 мая 2014 года. Зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по ОЕИ № Ф.1.40.2014.18213.

Development of a tritium content control methodology in the air of industrial spaces

**A. N. Bukin, V. S. Moseeva, S. A. Marunich, Yu. S. Pak,
M. B. Rozenkevich, V. G. Barchukov¹, A. A. Maksimov¹**

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

¹Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical
Biological Agency

The distinctive features of the tritium analysis in gaseous in the region of low tritium concentrations are considered. A new scrubber sampling method based on the water phase isotopic exchange is proposed. The tests carried out by the MT-01 experimental scrubber type sampler have demonstrated its advantages compared to the bubbler type devices: short sampling time, low degree of sample dilution. For MT-01, the phenomenon of the «memory» effect is observed. This effect exert some action on the next 3–4 measurements.

УДК 665.939.5

Исследование возможности использования нового состава связующего применительно к технологии изготовления газовых радиолюминесцентных светозадающих элементов

Т. С. Волкова, Н. А. Ивашкевич, В. В. Рудских

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Россия
cpl@po-mayak.ru

Исследована клеящая способность кремнийорганических связующих применительно к технологии изготовления газовых радиолюминесцентных светозадающих элементов. Подобрано оптимальное соотношение компонентов клеящего состава. Установлена возможность формирования качественных покрытий с люминофорами на основе сульфида цинка и оксидов РЗЭ. Отработана технология нанесения люминофорного покрытия на серийные стеклянные заготовки светозадающих элементов, подобраны оптимальные параметры. Изготовлены экспериментальные образцы и испытаны в производственных условиях. Показано, что изменения характеристик люминофорного покрытия в контакте с газообразным тритием отмечено не было.

Введение

На ФГУП «ПО «Маяк» действует производственный участок по выпуску источников света постоянного действия – радиолюминесцентных светозадающих элементов (РЛС) и изделий на их основе. Конструктивно РЛС представляет собой герметично запаянный стеклянный цилиндр, на внутренней поверхности которого с помощью связующего зафиксирован радиолюминофор. Объем цилиндра заполнен газовой смесью, содержащей тритий. Под действием β -частиц, происходит активация и свечение люминофора.

Существующая технология изготовления РЛС позволяет выпускать изделия с приемлемыми характеристиками. Однако с целью расширения ассортимента светотехнической продукции по цветовой гамме, рассматривается

возможность выпуска изделий разного цвета свечения, что обуславливает необходимость использования нескольких типов люминофоров (в том числе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ)). Кроме того, весьма актуальной является задача увеличения механической прочности люминофорного покрытия. Перечисленные потребности, в свою очередь, приводят к необходимости поиска новых клеящих составов, обеспечивающих надежное закрепление люминофоров различных типов на внутренней поверхности стеклянных трубок – заготовок светозащитных элементов.

Цель исследований являлось определение возможности использования нового состава связующего применительно к технологии изготовления газоразрядных РЛС.

Методика испытаний

Работу проводили в два этапа. На первом этапе исследовали формирование люминофорного покрытия на предметных стеклах. После предварительной подготовки предметных стекол осуществляли нанесение испытываемого связующего раствора, а затем напыление люминофора. Далее проводили сушку и термообработку полученных образцов. Затем производили визуальный осмотр предметных стекол (а именно сформированных люминофорных покрытий) по двум критериям: равномерность и плотность. Дополнительно оценивали прочность люминофорного покрытия путем оказания механического воздействия. Исследование клеящей способности связующих составов осуществляли в течение 14 суток с момента их приготовления.

Вторым этапом настоящей работы являлось исследование возможности формирования люминофорного покрытия на штатных заготовках. После предварительной подготовки стеклянных заготовок осуществляли нанесение испытываемого связующего раствора на внутреннюю поверхность стеклянных заготовок. Для этой цели использовалась лабораторная установка, включающая перистальтический насос с электронным управлением (см. рис. 1).

Установка позволяла достаточно точно контролировать скорости заполнения и слива связующего, высоту столба связующего, продолжительность выдержки заполненной заготовки.

Затем осуществляли напыление люминофора с помощью резиновой груши. Заготовки с люминофорным покрытием сушили на воздухе в течение 2 ч, а затем при температуре 200 °С в течение 2 ч.

В рамках исследований в качестве люминофора применяли штатный люминофор на основе сульфида цинка и оксида иттрия, являющийся имитатором люминофоров на основе РЗЭ.

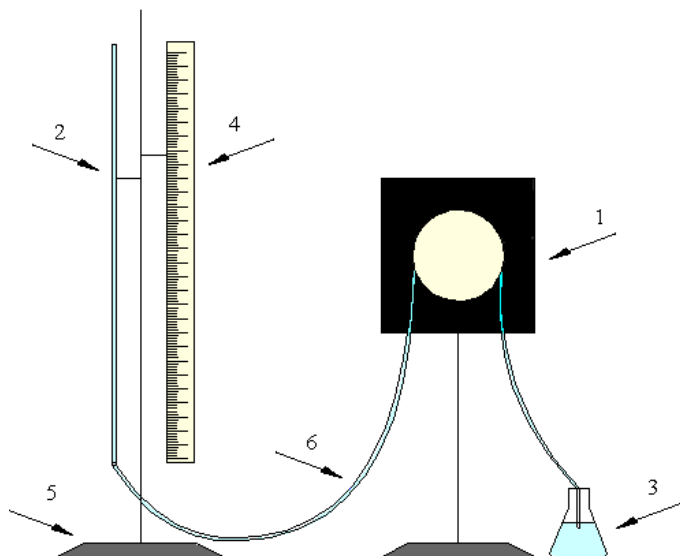


Рис. 1. Лабораторная установка нанесения связующего:
 1 – перистальтический насос; 2 – заготовка корпуса;
 3 – раствор связующего; 4 – линейка; 5 – штатив;
 6 – силиконовый шланг

Результаты экспериментов и обсуждение

В 2016 году специалистами института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, г. Санкт-Петербург, была выполнена научно-исследовательская работа, в результате были созданы несколько клеящих составов, потенциально пригодных для использования в действующем производстве РЛС. На основании проведенных в 2017 году на ФГУП «ПО «Маяк» испытаний этих клеящих составов было установлено, что в условиях действующего производства весьма перспективно использование следующего состава: $\text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} : \text{HCl} = 5 : 5 : 0,15$ моль на 1 дм^3 диоксана.

Механизм взаимодействия компонентов состава включает несколько стадий. В присутствии воды в кислой среде происходит гидролиз ТЭОС с отщеплением этанола. Образовавшиеся молекулы гидроксила кремния ($\text{Si}(\text{OH})_4$) взаимодействуют между собой, происходит поликонденсация, и начинают проявляться пленкообразующие свойства состава.

Для исследования влияния состава связующего на его клеящую способность было приготовлено несколько вариаций связующего. Составы тестируемых клеящих растворов приведены в табл. 1.

Спустя сутки после приготовления клеящих композиций в растворах № 8 и № 9 образовались осадки белого цвета желеобразной консистенции. После сушки осадков на воздухе при температуре рабочего помещения был произведен спектральный анализ осадков. При наложении спектров образца осадка,

и исходных компонентов раствора (этилсиликата и диоксана) совпадений не обнаружено. Однако обнаружено наличие схожих пиков при сравнении спектров осадка и SiO_2 , что говорит о том, что при введении избыточного количества $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ в клеящий состав образуется SiO_2 . Дополнительным аргументом в пользу образования SiO_2 являлась рентгенограмма осадка, полученная после его прокалки при температуре 700°C в течение 7 ч.

Таблица 1

Составы испытываемых клеящих растворов

Номер состава	Соотношение компонентов $\text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} : \text{HCl}$, моль на 1 дм^3 растворителя*	Визуальная оценка покрытия			Плотность г/см^3
		Плотность	Равномерность	Прочность	
1	5 : 5 : 0,15	—**	+**	+	0,995
2	10 : 5 : 0,15	—	+	+	1,000
3	5 : 10 : 0,15	+	—	+	0,980
4	5 : 20 : 0,15	+	+**	—	0,961
5	5 : 5 : 0,3	—	+	+	0,997
6	10 : 10 : 0,3	+	+	+	0,981
7	Штатный раствор (5 % раствор H_3PO_4 в ацетоне)	—	—	+	0,817
8	15 : 15 : 0,45	Образование осадка			
9	20 : 20 : 0,6				
10	10 : 10 : 0,3	+	+	+	0,922

* В составах № 6, 8 и 9 использовали диоксан, в составах № 7 и 10 – ацетон.

** В течение ограниченного периода.

В соответствии с полученными результатами установлено, что плотное покрытие формируют составы № 3, 4, 6 и 10. Остальные исследуемые составы формируют неплотное покрытие. Равномерное люминофорное покрытие в течение всего периода исследований формируется при использовании составов № 2, 5, 6 и 10. Что касается прочности покрытий, то практически все исследуемые составы после сушки в сушильном шкафу при температуре 200°C формируют достаточно прочное покрытие. Исключение составляет состав № 4.

Следует отметить, что замена разбавителя на более летучий (использование ацетона вместо диоксана) в клеящем составе не повлияла существенным образом на качество получаемых покрытий (составы № 6 и 10).

Кроме того, при визуальном сравнении свойств новых клеящих композиций со штатным раствором связующего установлено, что последний формирует менее плотное, неравномерное люминофорное покрытие. В целом, плотные, равномерные и прочные люминофорные покрытия формируются с использованием составов № 6 и 10.

В табл. 2 представлены расчетные значения плотности люминофорных покрытий. Наиболее плотные покрытия формируют составы № 4, 3, 6 и 10. Следует также отметить, что плотность люминофорного покрытия при использовании штатного раствора связующего более чем в два раза ниже, чем при использовании новых составов (при использовании штатного связующе-

го $2,2 \cdot 10^{-3}$ г/см², а при использовании новых составов – от $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $8,2 \cdot 10^{-3}$ г/см²).

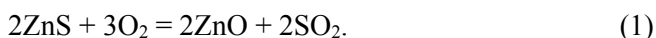
Таблица 2

Плотность и прочность люминофорного покрытия в результате оказания дополнительного механического воздействия

Характеристика		Номер состава							
		1	2	3	4	5	6	7	10
Плотность люминофорного покрытия, $\cdot 10^{-3}$ г/см ²	до механического воздействия	4,4	3,3	7,7	8,2	3,9	5,2	2,2	4,9
	после механического воздействия	1,3	0,9	2,6	0,5	1,3	1,7	0,6	0,9
Доля люминофорного покрытия, оставшегося на стекле, %		29,5	23,6	36,5	5,7	31,4	33,7	31,3	19,2

При оказании дополнительного механического воздействия люминофорные покрытия частично удалялись с поверхности стекла, независимо от типа используемого состава связующего. Наименее прочным оказалось покрытие, полученное при использовании состава № 4, наиболее прочными – с составами № 6 и 3. Однако при использовании состава № 3 формировались неравномерные покрытия. Наиболее полно всем исследованным критериям (равномерность, плотность, прочность) удовлетворяет состав № 6.

Исследована термическая стойкость люминофорных покрытий со штатным люминофором. В качестве связующего использован наиболее перспективный состав № 6. Установлено, что в результате выдержки образцов с люминофорными покрытиями в интервале температур от 520 до 600 °С осыпания и нарушения целостности покрытий не обнаружено, что свидетельствует о высокой термической стабильности люминофорного покрытия. Однако сам люминофор при прокатке подвергается окислению



Тем не менее, необходимо отметить, что в условиях реального производства при отпуске корпусов светозащитных люминофор будет находиться в восстановительной среде водорода, как следствие, ожидать его окисления не следует.

На следующем этапе экспериментов исследовали возможность нанесения люминофоров, представляющих собой оксиды РЗЭ на примере Y_2O_3 . Изготовление образцов осуществляли по прежней методике. Установлено, что каких-либо существенных визуальных различий в формировании люминофорного покрытия при напылении Y_2O_3 по сравнению со штатным люминофором не обнаружено. Единственным различием являлось большее пыление Y_2O_3 , что может быть связано с его большей дисперсностью. Таким образом, клеящие составы на основе кремнийорганических связующих можно использовать для формирования качественных люминофорных покрытий, включающих оксиды РЗЭ. При использовании штатного связующего формирование таких покрытий не удавалось.

Заключительным этапом экспериментов являлось отработка технологии формирования люминофорных покрытий на внутренней поверхности серийных стеклянных заготовок. В качестве связующего использован состав № 6.

В соответствии с полученными данными, можно сделать выводы о том, что для формирования плотных и равномерных люминофорных покрытий необходимо нанесение тонкого слоя пленки связующего, что достигается при медленном его стекании (скорость опускания столба связующего от 1 до 4 мм/с). Выдержка связующего в полости заготовки, длящаяся не более 1 мин, не сказывается существенным образом на качестве покрытий, а более длительная выдержка (5 мин) визуально ухудшает качество покрытий.

Выводы

1. Исследованы девять новых клеящих составов и штатный раствор связующего, определено рекомендуемое соотношение компонентов.
2. Доказана термическая стабильность люминофорного покрытия в интервале температур от 520 до 600 °С.
3. Оработана технология нанесения люминофорного покрытия на серийные стеклянные заготовки светозащитных элементов. Подобраны оптимальные параметры для формирования равномерных и плотных покрытий.
4. Экспериментальные образцы испытаны в производственных условиях. Изменения характеристик люминофорного покрытия в контакте с газообразным тритием отмечено не было.

Research of the possibility of use new structure binding applicable to manufacturing techniques of gas radio luminescent siteelements

T. S. Volkova, N. A. Ivashkevich, V. V. Rudskikh

FUSE PA «Mayak», Ozersk, Russia
cpl@po-mayak.ru

The gluing ability of organosilicon resin is investigated in relation to manufacturing techniques of gas radio luminescent siteelement. The optimum ratio of components of the gluing structure is picked up. The possibility of formation of qualitative coverings with phosphors on the basis of sulfide of zinc and oxides of rare earth elements is established. The technology of drawing a luminiferous covering on serial glass preparations of siteelement is fulfilled, optimum parameters are picked up. Experimental samples are made and tested under production conditions. It is shown that change of characteristics of a luminiferous covering in contact with gaseous tritium was not noted.

УДК 546.11.02.3

Определение выбросов трития методом накопления

**В. Г. Киселёв, А. Ю. Кожевников, Л. К. Поротников,
А. С. Хапов**

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики
им. Н. Л. Духова, г. Москва, Россия
vniia4@vniia.ru

Описана методика измерения содержания трития в молекулярной форме и в виде оксида в организованном выбросе в окружающую среду от объекта, осуществляющего работы с тритием. Методика позволяет измерять газообразные выбросы от 0,45 МБк.

Введение

Согласно [1] контроль выбросов радиоактивных веществ из нормируемых источников рекомендуется осуществлять в отношении тех радионуклидов, для которых в соответствии с [2] должны устанавливаться нормативы предельно допустимых выбросов (ПДВ). Поэтому для любой организации, ведущей работы с тритий содержащими материалами (ТСМ), измерение содержания трития в выбросной трубе (ВТ) или отдельных вентиляционных системах (ВС) является актуальной задачей.

Обычно измерение выброса проводят следующим образом: в отобранной из ВТ или ВС пробе воздуха непрерывно измеряют объемную активность трития (ОАТ), которую интегрируют по времени за период наблюдения. При этом, как правило, раздельно измеряют объемную активность элементарного трития (НТ), его оксида (НТО) и аэрозолей.

Для определения ОАТ в режиме реального времени (*on-line*) широко используются ионизационные камеры (ИК), которые имеют своим недостатком сравнительно низкую чувствительность к тритию, что при малых значениях выбросов приводит к большим погрешностям (неопределенностям) измерений.

Выделение оксида и аэрозолей трития из воздушного потока проводят методом отбора проб одним из известных способов (вымораживание, сорбция жидкими или твердыми поглотителями влаги и пр.). Измерение активности

трития в этих пробах проводят методом жидко-сцинтилляционного счета (ЖСС).

В настоящей статье описана методика определения выбросов трития через ВТ методом барботирования. Статья может быть интересна для работников, занимающихся вопросами радиационной безопасности при работе с тритием и его соединениями.

Измерение выброса при помощи ионизационных камер

На рис. 1 представлена упрощенная схема измерения выброса трития через выбросную трубу с использованием ионизационных камер. Схема заимствована из [3]. На схеме приняты следующие обозначения: d – диаметр выбросной трубы, Φ – аэрозольный фильтр, P – ротаметр, ИК_{*i*} ($i = 1, 2$) – ионизационные камеры (радиометров трития), И_{*i*} ($i = 1, 2$) – измерительные блоки (радиометров трития), Н_{*i*} ($i = 1, 2$) – накопители информации (радиометров трития), Л – ловушка паров воды, ПУ – прокачивающее устройство (воздуходувка).

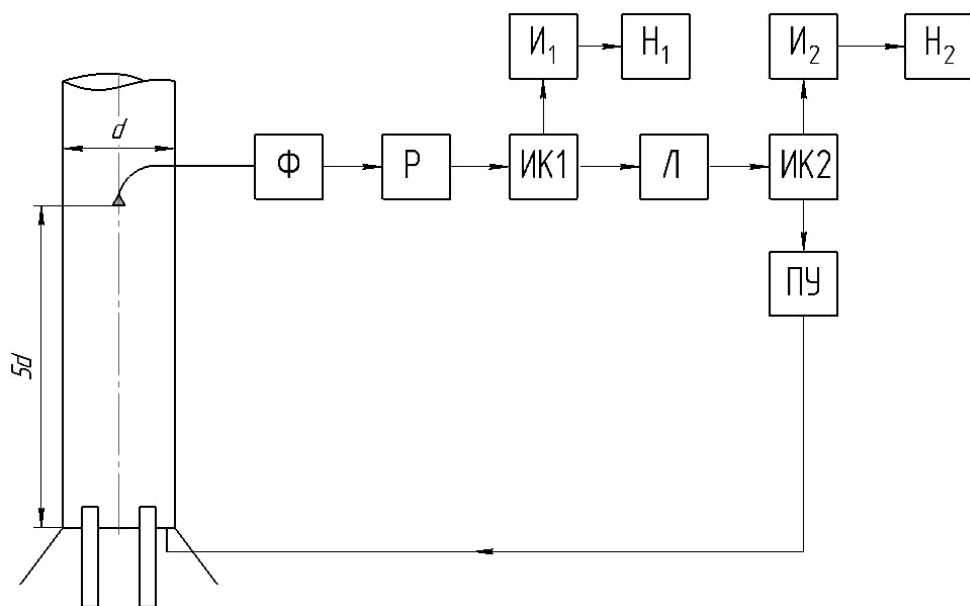


Рис. 1. Упрощенная схема измерения выброса трития с использованием ИК

В заборное устройство, установленное на расстоянии не менее пяти диаметров вентиляционной трубы (d) от места ввода воздухопроводов, проба воздуха засасывается при помощи пробоотборного устройства и последовательно прокачивается через фильтр и ионизационные камеры (1 и 2). Расстояния $5d$ достаточно для перемешивания воздуха из воздухопроводов и установления рав-

номерного потока по сечению трубы. Фильтр задерживает аэрозольные частицы, не задерживая газообразные примеси. После прохождения обеих ИК проба воздуха возвращается в ВТ. Измерительные устройства (I_i) преобразуют токи ионизационных камер в объемную активность (ОАТ) трития в воздухе пробы, а накопители – позволяют хранить измеренные величины в цифровом формате.

Как правило [3] в выбросах газообразный тритий присутствует в двух химических формах: молекулярной (T_2 или $TН$) и в виде оксида (T_2O или $НТО$). Измерение содержания трития в аэрозолях в данной статье не рассматривается. Камера $ИК_1$ измеряет ОАТ обеих форм газообразных примесей суммарно, в то время как камера $ИК_2$ – ОАТ только молекулярной составляющей выброса. В качестве ловушки паров воды может использоваться любой известный эффективный поглотитель влаги в рабочем диапазоне температур внешней среды (например, молекулярные сита, олеум – концентрированная серная кислота, криогенные устройства и пр.).

Существенным является выполнение требования идентичности ОАТ в выбросной трубе и отобранной для измерения пробе. В этом случае значение активности выброса трития $A_B^τ$ [Бк] за период времени $τ$ через выбросную трубу рассчитывают [3] по формуле:

$$A_B^τ = \int_0^τ C_B(t) \omega_B(t) dt, \quad (1)$$

где $C_B(t)$ – мгновенная ОАТ в выбросе, $\omega_B(t)$ – мгновенная объемная скорость воздушного потока в трубе, $τ$ – продолжительность наблюдения. При постоянной объемной скорости потока $\omega_B(t) = \text{const}$ формула (1) упрощается:

$$A_B^τ = \omega_B \int_0^τ C_B(t) dt = \omega_B \bar{C}_B^τ \tau = V_B^τ \bar{C}_B^τ, \quad (2)$$

где $V_B^τ = \omega_B \tau$ – расход (объем) воздуха через выбросную трубу за период наблюдения, $\bar{C}_B^τ = \frac{1}{\tau} \int_0^τ C_B(t) dt$ – средняя за период наблюдения (τ) ОАТ. Таким

образом, определение выброса трития можно выполнить косвенным методом по двум измеряемым величинам:

– средней за период наблюдения ОАТ в удаляемой через ВТ воздушной среде;

– расходу воздуха через эту трубу за этот же промежуток времени.

Влияние чувствительности ИК на неопределенность измерения выброса можно проиллюстрировать на примере. Предположим, что объемная скорость воздушного потока в выбросной трубе постоянна и равна $10\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$, а измерение ОАТ проводят при помощи установки радиометрической УДГБ-01Т (изготовитель ООО «НПП «Доза», Россия). Предположим также, что в течение всего года (период наблюдения $\tau = 8760 \text{ ч}$) установка радиометрическая

регистрировала ОАТ на уровне собственного фона прибора, т. е. регистрировала отсутствие выброса трития. Вместе с тем значение выброса, рассчитанное по формуле (2) для приведенных исходных данных, равно 4,4 ТБк/год (120 Ки/год), но прибор этот выброс просто «не видит», так как он (выброс) находится за пределами чувствительности прибора. Если для предприятия установлен допустимый выброс (ДВ) на уровне 0,4 ПБк (10 кКи), то доля рассчитанного выше «не видимого» выброса находится на уровне 1 %. Если же ДВ равен, например, 19 ТБк (500 Ки), то вклад не регистрируемого выброса составляет 24 %.

Метод накопления

В настоящей статье рассматривается способ определения выброса трития методом накопления, имеющем более высокую чувствительность по сравнению с методом, использующим ИК. Накопленный за период наблюдения тритий измеряют методом жидкосцинтилляционного счета (ЖСС), поэтому тритий необходимо предварительно экстрагировать из воздушного потока и перевести в жидкую фазу. Поскольку расход воздуха в выбросной трубе обычно большой (сотни кубических метров в час), тритий можно экстрагировать только из представительной пробы воздуха, отобранной из трубы. Представительная проба в данном случае подразумевает, что ОАТ в ней и в ВТ, из которой определяют выброс трития, в точности совпадают. Недостатком метода накопления является его периодический характер, т. е. невозможность наблюдения выброса в режиме реального времени.

Алгоритм измерения трития методом накопления выглядит следующим образом. За период наблюдения одновременно проводят: 1) измерение расхода воздуха через выбросную трубу и 2) отбор пробы воздуха из этой же трубы, объем которой (пробы) также измеряют. Из отобранной пробы воздуха тем или иным способом извлекают (экстрагируют) тритий (под тритием в данном случае подразумевается его элементарная и окисленная форма). Дальнейшие усилия, находящиеся уже за рамками периода наблюдения, направлены на измерение количества экстрагированного трития методом ЖСА. По измеренным значениям активности экстрагированного из пробы трития и объема пробы определяют ОАТ в пробе. Так как ОАТ в пробе в точности равен ОАТ в ВТ (см. выше), выброс трития рассчитывается по формуле (2), в которой $\bar{C}_B^T = \text{ОАТ пробы}$.

На рис. 2 представлена условная схема отбора пробы из воздуха вентиляционного выброса для экстрагирования трития.

На рис. 2 обозначены: Р – расходомер воздуха; ВД – воздуходувка; ω_{Π} – объемная скорость прокачивания пробы воздуха.

Экстрагирование трития из воздуха можно проводить одним из известных способов, описанных, например, в [4]. В настоящей статье рассмотрен способ извлечения трития методом барботирования воздуха через дистиллированную воду.

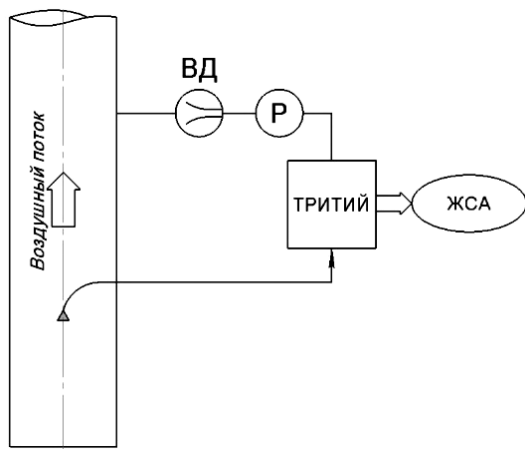


Рис. 2. Схема отбора пробы воздуха из вентиляционного выброса для экстрагирования трития и последующего ЖСА

Объемная активность трития в выбросе $\bar{C}_B$ складывается из двух слагаемых:

$$\bar{C}_B = \bar{C}_{НТО} + \bar{C}_{НТ}, \quad (3)$$

где $\bar{C}_{НТО}$ – средняя объемная активность трития в виде оксида, $\bar{C}_{НТ}$ – средняя объемная активность трития в элементарной форме. Так как газообразный водород (в отличие от его окисленной формы) в воде практически не растворяется, барботирование проводят в два этапа. На первом этапе в барботере происходит поглощение оксида трития, после чего проба воздуха пропускается через катализатор, на котором происходит окисление элементарного трития. Проба воздуха с образовавшимся в катализаторе оксидом трития проходит через второй барботер, где происходит поглощение вновь образовавшегося оксида.

Модель измерений

Дифференциальное уравнение для активности НТО в барботере (A_B) имеет следующий вид [5]:

$$A_B/dt = a_1 - a_2, \quad (4)$$

где a_1 – активность НТО, поглощаемая барботером из прокачиваемой пробы воздуха; a_2 – активность НТО, уносимая из барботера с парами воды. При полном улавливании НТО в барботере и 100-процентном насыщении выходящего из него воздуха a_1 и a_2 можно определить следующим образом:

$$a_1 = C_{НТО}\omega_B, \quad (5)$$

где ω_B – объемная скорость потока воздуха пробы, проходящей через барботер;

$$a_2 = \frac{A_B(t)}{m(t)} F \omega_B = \frac{A_B(t) F \omega_B}{m_0 - F \omega_B (1 - f) t}, \quad (6)$$

где m_0 и m_t – масса воды в барботере соответственно в начале наблюдения и в момент времени t после начала прокачки пробы воздуха через барботер; F – удельное содержание влаги в воздухе, выходящем из барботера; f – относительная влажность воздуха в пробе, на входе в барботер (т. е. влажность воздуха в воздуховоде вентиляционной системы). Для начальных условий $t = 0$, $A_B = 0$, $0 < f < 1$ с учетом (5) и (6) уравнение (4) имеет решение:

$$C_{НТО} = C_{НТО}^B m_0 / (\beta \omega_B t), \quad (7)$$

$$\text{где } \beta = \frac{1 - [1 - (1 - f)\lambda t]^{1-f}}{f\lambda t}, \quad \lambda = F/m_0.$$

При определенных условиях ($\lambda t \ll 1$ или $m_0 \gg F \omega_B t$) параметр $\beta \approx 1$. В этом случае активность трития в барботере ($A_B = C_{НТО}^B m_0$) будет прямо пропорциональна активности НТО в пробе воздуха.

Полагая в (7) $t = \tau$, имеем, что при выполнении требования

$$m_0 \gg F \omega_B \tau, \quad (8)$$

ОАТ в воздухе пробы можно рассчитать по формуле:

$$C_{НТО} = C_{НТО}^B m_0 / (\omega_B \tau). \quad (9)$$

Таким образом, среднюю за период наблюдения ОАТ в воздуховоде вентиляционной системы ($\bar{C}_{НТО}$), зная расход воздуха через барботер ($\omega_B \tau$), можно определить измерением содержания накопившегося за период наблюдения трития в жидкой фазе барботера (A_B^τ), применив ЖСА.

$$A_B^\tau = m_0 \frac{A_{II}}{m_{II}} = A_{II} \left(\frac{m_0}{m_{II}} \right), \quad (10)$$

где A_{II} и m_{II} – соответственно активность трития (НТО) и масса пробы воды из барботера (m_0 – масса воды в барботере в начале наблюдения) при проведении ЖСА. Следовательно, ОАТ в воздухе пробы ($C_{НТО}^{\Pi}$) равна

$$C_{НТО}^{\Pi} = \frac{A_B^\tau}{\omega \tau}. \quad (11)$$

Принимая во внимание тот факт, что ОАТ в пробе и ОАТ в воздуховоде ВТ равны ($C_{\text{НТО}}^{\text{П}} = C_{\text{НТО}}^{\text{В}}$), величина выброса $A_{\text{В}}^{\tau}$ за период наблюдения с учетом формул (2), (10) и (11) равна:

$$A_{\text{В}}^{\tau} = A_{\text{П}} \left(\frac{m_0}{m_{\text{П}}} \right) \left(\frac{\omega_{\text{В}}}{\omega_{\text{Б}}} \right). \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что продолжительность периода наблюдения непосредственно не используется для определения величины выброса, однако совершенно очевидно, что $\omega_{\text{В}}$ и τ влияют на ОАТ ($C_{\text{НТО}}^{\text{П}}$) в жидкой фазе барботера. Из (9) имеем:

$$C_{\text{НТО}}^{\text{В}} = \bar{C}_{\text{НТО}} \left(\frac{\omega_{\text{В}}}{m_0} \right) \tau. \quad (13)$$

Из формулы (13) следует, что при прочих равных условиях, чем больше отношение $\left(\frac{\omega_{\text{В}}}{m_0} \right)$, тем больше ОАТ в барботере; или, что при более высоком отношении $\left(\frac{\omega_{\text{В}}}{m_0} \right)$ требуется меньшее время для достижения наперед заданного значения ОАТ в барботере.

Если в формулах (9) и (12) положить активность пробы равной нижнему пределу диапазона измерения активности трития радиометром для ЖСС, т. е. $A_{\text{П}} = A_{\text{Пред}}$, а массу пробы – равной массе, при которой этот предел измерения достигается, т. е. $m_{\text{П}} = m^*$ (паспортная характеристика радиометра для ЖСС), то можно оценить соответственно минимальную ОАТ в ВТ, определяемую при помощи ЖСА, и нижнюю границу регистрируемого выброса:

$$C_{\text{В}}^{\text{min}} = A_{\text{Пред}} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) \left(\frac{1}{\omega_{\text{В}} \tau} \right), \text{ [Бк/м}^3\text{]}, \quad (14)$$

$$A_{\text{В}}^{\text{min}} = A_{\text{Пред}} \left(\frac{m_0}{m^*} \right) \left(\frac{\omega_{\text{В}}}{\omega_{\text{Б}}} \right), \text{ [Бк]}. \quad (15)$$

Полученные результаты показывают, что минимальная ОАТ, которую можно оценить рассматриваемым методом, определяется возможностями ЖСА и техническими характеристиками барботера ($\omega_{\text{Б}}$). Величина оценки нижней границы выброса также определяется возможностями ЖСА и техническими характеристиками барботера, но кроме того, зависит от отношения $\left(\frac{\omega_{\text{В}}}{\omega_{\text{Б}}} \right)$, т. е. от объемной скорости потока воздуха в анализируемой ВТ. Требования к воздушному потоку в ВТ изложены в настоящей статье несколько позже.

Отметим, что выполнение условия (8) существенно для правильного определения ОАТ. Например, при температуре воздуха $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ удельное содержание влаги $F = 19,3\text{ г/м}^3$. Тогда при объемной скорости отбора пробы $100\text{ см}^3/\text{мин}$ и периоде наблюдения 7 сут. произведение $F\omega_B\tau \approx 19,3\text{ г}$, что делает невозможным использование в течение этого периода времени, например, устройства TASC-НТО-НТ-С14, которое имеет объем пробоотборника 60 мл ($m_0 = 60\text{ г}$), сопоставимое с количеством влаги, уносимой из барботера. Поэтому до начала измерений необходимо делать оценку продолжительности периода наблюдения, учитывая температуру воздуха в помещении (а лучше – непосредственно в месте отбора пробы воздуха). Обязательным условием при проведении измерения выброса является требование постоянства температуры воздуха в течение периода наблюдения.

Существенным условием применения описанного метода является эффективность улавливания трития барботером и эффективность конверсии элементарного (НТ) трития в оксид (НТО) для двухкаскадного барботера.

Объекты измерений и измеряемые величины

Объектом измерений является загрязненный тритием воздух, удаляемый в атмосферу через ВТ. Измеряемая величина – активность выброса трития [Бк] за выбранный оператором период наблюдения. Методика используется для конкретного источника выброса, имеющего следующие характеристики: объемная скорость потока воздуха – от 1300 до 1700 $\text{м}^3/\text{ч}$; линейная скорость потока – от 4,6 до 6,1 м/с, номинальное сечение воздуховода $\varnothing 315\text{ мм}$.

Операционные величины:

- A_{Π}^{B1} – активность трития в аликвоте барботера Б1;
- A_{Π}^{B2} – активность трития в аликвоте барботера Б2;
- m_0^{B1} – масса воды в барботере Б1 до начала отбора пробы;
- m_0^{B2} – масса воды в барботере Б2 до начала отбора пробы;
- m_{Π}^{B1} – масса воды в аликвоте барботера Б1;
- m_{Π}^{B2} – масса воды в аликвоте барботера Б2;
- ω_B – объемная скорость (расход) воздуха в пробе;
- ω_V – объемная скорость (расход) воздуха в ВТ.

Условия выполнения измерений

Условия применения методики:

- температура окружающего воздуха от $+5$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$;

– относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре +35 °С и более низких температурах без конденсации влаги;

– атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа.

Ограничительные условия применения настоящей методики:

– скорость воздушного потока в сечении измерения от 3,0 до 20,0 м/с;

– распределение трития в месте отбора пробы по сечению канала ВТ равномерное;

– расход воздуха в канале ВТ не изменяется в течение всего периода наблюдения;

– параметры воздушной среды в канале ВТ не выходят за выше оговоренные пределы в течение всего периода наблюдения.

Измерение активности трития в счетных пробах методом ЖСА проводятся в условиях, которые оговорены эксплуатационной документацией на радиометр. Оптимальный температурный диапазон для работы с измерительным коктейлем марки *Ultima Gold* компании *Perkin Elmer* – от +15 до +19 °С.

Измерение массы воды в барботере и пробах проводятся в лабораторных условиях, которые оговорены эксплуатационной документацией на весы.

Измерение выброса трития

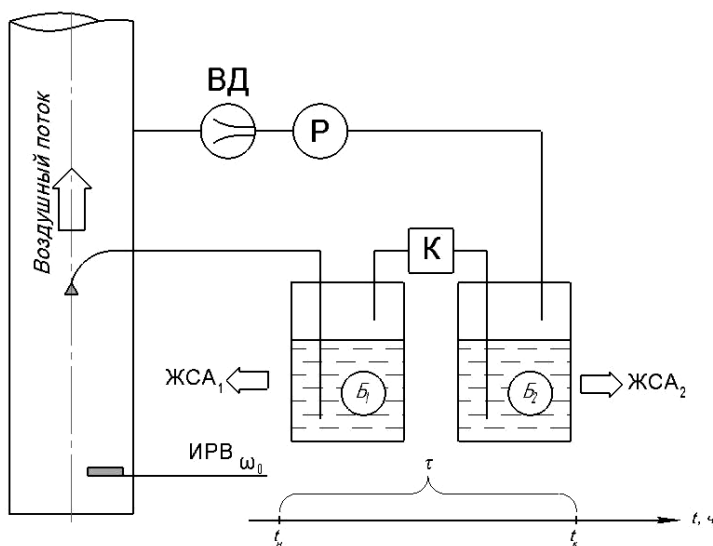


Рис. 3. Схема определения выброса трития

На схеме обозначены: ИРВ – измеритель расхода воздуха, Б1 и Б2 – коллекторы трития барботера, Р и ВД – расходомер и воздуходувка, К – катализатор (укоряющий химическую реакцию окисления элементарного трития). Элементарный тритий, не поглощенный первым коллектором трития, поглощается вторым коллектором барботера (Б2), который поглощает оксид трития,

полученный из предварительно окисленного на катализаторе элементарного трития.

Расчет выброса трития проводят по формуле:

$$\mathcal{A}_B^T = (\mathcal{A}_{B1} + \mathcal{A}_{B2}) \left(\frac{\omega_B}{\omega_B} \right), \quad (16)$$

где $\mathcal{A}_{B1}$ и $\mathcal{A}_{B2}$ – соответственно активности трития, накопленные за период наблюдения в первом и во втором каскадах барботера (Б1 и Б2 на рис. 3).

$$\mathcal{A}_{B1} = \mathcal{A}_{\Pi}^{B1} \left(\frac{m_0^{B1}}{m_{\Pi}^{B1}} \right) \frac{1}{k_1'}, \quad (17)$$

$$\mathcal{A}_{B2} = \mathcal{A}_{\Pi}^{B2} \left(\frac{m_0^{B2}}{m_{\Pi}^{B2}} \right) \frac{1}{k_1'' k_2}, \quad (18)$$

где $\mathcal{A}_{\Pi}^{B1}$ и $\mathcal{A}_{\Pi}^{B2}$ – соответственно активности трития в счетных пробах, приготовленных из аликвот, отобранных из первого (Б1) и второго (Б2) каскадов барботера, m_{Π}^{B1} и m_{Π}^{B2} – соответственно массы воды в аликвотах, отобранных из первого (Б1) и второго (Б2) каскадов барботера, m_0^{B1} и m_0^{B2} – соответственно массы воды, в первом (Б1) и втором (Б2) каскадах барботера до начала наблюдения, k_1' и k_1'' коэффициенты улавливания оксида трития из воздуха в барботерах (соответственно в Б1 и Б2), k_2 – коэффициент термического окисления (конверсии) элементарного трития в оксид, ω_B – среднеарифметическая (за период наблюдения) объемная скорость потока пробы воздуха через барботер расходомера-пробоотборника, ω_B – среднеарифметическая (за период наблюдения) объемная скорость потока воздуха в ВТ.

Модель измерений, описываемая формулой (16), справедлива при постоянных средних объемных скоростях ω_B и ω_B . Следует отметить, что определение выброса проводятся косвенными измерениями, при этом отбор пробы воздуха через барботеры расходомера-пробоотборника является невозможным. В период отбора пробы возможны многократные измерения величин ω_B и ω_B . До начала пробоотбора можно проводить многократные измерения масс m_0^{B1} и m_0^{B2} . После отбора пробы при приготовлении счетных проб для ЖСА возможны многократные измерения масс аликвот m_{Π}^{B1} и m_{Π}^{B2} и активности трития в счетных пробах $\mathcal{A}_{\Pi}^{B1}$ и $\mathcal{A}_{\Pi}^{B2}$, однако, отметим еще раз, что воспроизвести пробу воздуха из ВТ – невозможно из-за изменения условий отбора.

Средства измерений

При работе по методике применяют средства измерений (СИ), перечисленные в таблице.

Средства измерений, необходимые для работы

Наименование, тип прибора, блока, устройства	Измеряемая величина	Диапазон измерений	Пределы допускаемых погрешностей θ_j
Установка УППВМ (номер средства измерений в Госреестре № 270227-09)	Линейная скорость воздушного потока; переход к объемному расходу: ГОСТ 12.3.018-79 и ГОСТ 8.361-79	От 3,0 до 17,0 м/с (от 300 до 10000 м ³ /ч)	Пределы допускаемой относительной погрешности измерения расхода воздуха при скорости воздуха не менее 3 м/с – $\pm 15\%$
Расходомер-пробоотборник TASC-НТО-НТ-С-14 (номер средства измерений в Госреестре № 56259-14)	Расход воздуха	от 96 до 104 см ³ /мин	Пределы допускаемой относительной погрешности при воспроизведении расхода воздуха 100 см ³ /мин – не более $\pm 4\%$; пределы допускаемой относительной погрешности при индикации расхода воздуха 100 см ³ /мин – не более $\pm 20\%$
Радиометр Tri-Carb (номер средства измерений в Госреестре № 19792-06)	Активность трития	от 0,1 до $2,0 \cdot 10^4$ Бк	Предел основной относительной погрешности измерения активности в воде – $\pm 10\%$; нестабильность скорости счета за 24 ч непрерывной работы – не более 0,10 %
Весы AJ-220CE (номер средства измерений в Госреестре № 25752-07)	Масса воды	от 1,00 до 60,0 г	Пределы допускаемой погрешности при эксплуатации в интервалах взвешивания: до 5 г – $\pm 0,005$ г; свыше 5 г до 20 г – $\pm 0,01$ г свыше 20 г – $\pm 0,015$ г

Порядок измерений

Процесс измерения выброса состоит из следующих этапов:

- измерение массы воды в барботерах расходомера-пробоотборника до начала отбора пробы из ВТ;
- отбор в течение периода наблюдения пробы воздуха из ВТ с целью экстрагирования из нее трития в воду барботеров;
- периодическое измерение расхода воздуха (объемной скорости) в воздуховоде ВТ в течение периода наблюдения;
- измерение массы воды в барботерах расходомера-пробоотборника после завершения периода наблюдения;
- отбор и измерение массы аликвот воды из барботеров для приготовления счетных проб ЖСС;
- ЖСС счетных проб.

Таким образом, измерение состоит из однократного (в течение периода эксперимента) отбора проб трития в барботеры, многократного измерения расхода воздуха через ВТ, измерений массы воды в барботерах и счетных пробах и, наконец, ЖСС счетных проб из барботеров. Объемную скорость воздуха через барботеры (ω_B) в процессе эксперимента не измеряют, а считают постоянной и равной заводской установке; при этом приписывается нижний уровень значения ω_B .

Неопределенность результатов измерений

Результатом расчета выброса трития, удаляемого через ВТ, является интервал значений от $\left(A_B^T\right)_{\min}$ до $\left(A_B^T\right)_{\max}$, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится значение активности A_B^T [6]. Очевидно, что $\left(A_B^T\right)_{\max} - \left(A_B^T\right)_{\min} = 2U(P)$.

$$U(P) = kU_c = 2U_c, \quad (19)$$

где $U(P)$ – расширенная неопределенность измерений; k – коэффициент охвата, зависящий от величины доверительной вероятности; $k = 2$ для $P = 0,95$; U_c – суммарная стандартная неопределенность измерений. В соответствии с [7] суммарная стандартная неопределенность оценивается по соотношению:

$$U_c = \sqrt{U_R^2 + U_S^2 + U_0^2}, \quad (20)$$

где U_R – инструментальная неопределенность, обусловленная основной погрешностью средств измерений; U_S – статистическая неопределенность измерений; U_0 – неопределенность интерпретации результата измерения в кон-

трольной точке. Вместе с тем суммарная стандартная неопределенность представляет собой положительный квадратный корень из суммы дисперсий, т. е.

$$U_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial X_i} \right) u_{X_i}^2}, \quad (21)$$

где u_{X_i} стандартные неопределенности операционных величин, оцененные по типу A или B [8].

Инструментальная неопределенность:

$$U_R = \frac{1}{1,1\sqrt{3}} \sqrt{\sum_i^m \left[(\delta_{0i})^2 (X_i)^2 \right] \left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial X_i} \right)^2}, \quad (22)$$

Расчет по формуле (22) показывает, что при обнаружении в аликвотах обоих барботеров расходомера-пробоотборника активности трития 0,1 Бк (минимально детектируемая активность радиометром ЖСС) выброс трития через ВТ равен 0,45 МБк (0,22 МБк в виде НТО и 0,23 МБк в виде НТ). Инструментальная неопределенность при этом равна 0,058 МБк, т. е. $\pm 12,7\%$.

Статистическая неопределенность:

$$U_c = \sqrt{\left(\sigma_{\mathcal{A}_\Pi^{B1}}^2 \right) \left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial \mathcal{A}_\Pi^{B1}} \right)^2 + \left(\sigma_{\mathcal{A}_\Pi^{B2}}^2 \right) \left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial \mathcal{A}_\Pi^{B2}} \right)^2 + \left[t_p(n) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\omega_{B_i} - \bar{\omega}_B)^2}{n(n-1)}} \frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial \omega_B} \right]^2}. \quad (23)$$

Неопределенность метода определяется как

$$U_0 = \frac{1}{1,1\sqrt{3}} \sqrt{\left[(\delta_0)_M \right]^2 \left[\left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial \mathcal{A}_\Pi^{B1}} \right)^2 (A_\Pi^{B1})^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{A}_B^\tau}{\partial \mathcal{A}_\Pi^{B2}} \right)^2 (A_\Pi^{B2})^2 \right]}, \quad (24)$$

где $(\delta_0)_M = 0,1$ – погрешность метода.

Расширенная неопределенность измерений рассчитывается по формуле (20) с учетом (22)–(24).

Если в процессе пользования методики окажется что $\sqrt{3}U_R > 8U_S$, то в соответствии с [9] статистической неопределенностью можно пренебречь и расширенная неопределенность измерений оценивается по формуле:

$$2\sqrt{U_R^2 + U_0^2}. \quad (25)$$

Расчет по формуле (25) показывает, что при обнаружении в аликвотах обоих барботеров расходомера-пробоотборника активности трития 0,1 Бк

(выброс трития через ВС равен 0,45 МБк) неопределенность методики равна 0,14 МБк, т. е. $\pm 32\%$.

Расширенная неопределенность измерений выброса с учетом статистической неопределенности рассчитывается по формуле (20).

Заключение

Рассмотрен метод измерения выброса трития методом барботирования. Показано, что при использовании СИ, описанных в настоящей статье, возможно измерение выброса в ВТ от 0,45 МБк (0,22 МБк в виде НТО и 0,23 МБк в виде НТ). Расширенная неопределенность методики равна $\pm 32\%$.

Список литературы

1. Руководство по безопасности при использовании атомной энергии «Рекомендации по методам и средствам контроля за выбросами радиоактивных веществ в атмосферный воздух» (РБ-135-17). Утверждено приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 30.08.2017 № 347.
2. Методика разработки и установления нормативов предельно допустимых выбросов радиоактивных веществ в атмосферный воздух. Утверждена приказом Ростехнадзора от 07 ноября 2012 г. № 639 (зарегистрирован Минюстом России 18 января 2012 г.; регистрационный № 26595).
3. Беловодский Л. Ф., Гришмановский В. И., Гаевой В. К. Тритий. – М.: Энергоатомиздат, 1985, 248 с.
4. Методы измерения трития. США: Перевод с английского под редакцией Ю. В. Сивинцева. – М.: Атомиздат, 1978. США, 1976. 96 с.
5. Под ред. Гришмановского В. И. Дозиметрический и радиационный контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. (методическое руководство). Т. 1. Организация и методы контроля. – М.: Атомиздат, 1980, 272 с.
6. ГОСТ 8.638-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическое обеспечение радиационного контроля. Основные положения.
7. МИ 2453-2015. ГСИ. Методики радиационного контроля. Общие требования.
8. ГОСТ Р 54500.3 – 2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

9. Р 50.2.038 – 2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешности и неопределенности результата измерений. Рекомендации по метрологии.

Determination of tritium release with accumulation method

V. G. Kiselev, A. Yu. Kozevnikov, L. K. Porotnikov, A. S. Khapov

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Research Institute
of Automatics», Moscow, Russia
vniia4@vniia.ru

The article runs about tritium content measurement in tritium handling fabric stack release into environment both in molecular and in oxidized forms. The described method admits measurement of molecular tritium starting with 0.45 MBq.

УДК 621.039.73

Разработка концепции модульного комплекса по кондиционированию тритиевых жидких радиоактивных отходов на месте их образования

**Н. Н. Барышева, Л. А. Гришина, Н. Т. Казаковский,
В. А. Королев, А. А. Юхимчук**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

Настоящая статья посвящена комплексному подходу к обращению с жидкими радиоактивными отходами, содержащими тритий. Предлагается концепция комплекса по переводу отходов в безопасное состояние на местах их образования. Комплекс может найти применение в первую очередь в исследовательских лабораториях, где возможно образование радиоактивных отходов различного химического состава в небольших количествах. Модульный принцип комплекса позволит эффективно использовать существующие технологии утилизации, многие из которых разработаны авторами. В статье приводятся данные мировой патентной активности по этому направлению, бурный рост которой за последнее время подчеркивает актуальность обозначенной проблемы.

Активная наработка трития, а также его использование в научно-исследовательских и производственных целях во всем мире были начаты в 50-х годах прошлого века в связи с развитием программ разработки термоядерного оружия. Но в середине 60-х годов, после того как содержание трития в атмосфере за счет «военной» составляющей увеличилось в 35 раз [1], в связи с окончанием наземных испытаний термоядерных устройств, основной вклад в накопление и распространение трития в атмосфере вносят выбросы предприятий ядерной энергетики.

Несмотря на то, что тритий может содержаться в структуре твердых, жидких и газообразных радиоактивных отходов, наиболее опасными являются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Газообразный тритий в 10 000 раз ме-

нее токсичен, чем тритий в виде воды (НТО) [2, 3]. Также сильным негативным воздействием на организм обладает органически связанный тритий, который наиболее интенсивно образуется в жидкостях.

Помимо технологических потерь и запланированных контролируемых выбросов попадание трития в окружающую среду возможно и при возникновении техногенных аварий.

Только за последнее время произошел ряд радиационных аварий различной степени тяжести, которые сопровождались выбросом тритиевых ЖРО, которые повлекли за собой локальные загрязнения окружающей среды. Радиационная авария на АЭС Фукусима-1 привела к утечке большого количества радиоактивных отходов, в числе которых сотни тонн воды, содержащей тритий. Другая авария, связанная с утечкой трития произошла в 2014 году на выведенной из эксплуатации АЭС в городе Саласпилс, Латвия, где произошла утечка воды, содержащей тритий, из стальной бочки в результате разгерметизации сварного шва [4]. Предположительно 350-750 л радиоактивной воды попало в окружающую среду в результате утечки на АЭС Browns Ferry, Алабама, США. 13 января 2015 в прибрежных водах было зафиксировано содержание трития, превышающее международные нормы [5]. Данные факты говорят о том, что даже несмотря на предпринимаемые в последнее время совместные усилия стран, эксплуатирующих ядерные объекты, а также непрерывный контроль со стороны МАГАТЭ, технологические процессы по сбору, накоплению, хранению и транспортировке ЖРО остаются очень опасными.

При проведении лабораторных исследований материалов, содержащих тритий и его соединения, образуются тритиевые ЖРО (водные растворы, минеральные масла, органические растворители, сцинтилляционные жидкости и т. д.), имеющие высокую степень токсичности. Российские нормы по обращению с радиоактивными отходами (РАО), приведенные к стандартам МАГАТЭ, накладывают ограничения на порядок транспортировки и переработки тритиевых РАО даже в условиях специализированных производств. Обязанность по доведению РАО до критериев приемлемости пунктов окончательной изоляции отходов, возлагается на организации, в результате деятельности которых они образовались.

Известно множество технологий по переработке тритиевых ЖРО. Например, авторы [6] предлагают подходы, цель применения которых – перевод отходов в содержащую тритий воду с последующей ее переработкой на установках разделения. Также известны работы по применению способов очистки органических ЖРО от содержащегося в них трития [7, 8]. Однако, данные способы не нашли широкого применения ввиду технической сложности их реализации или недостаточной проработанности технологий, а также из-за законодательных ограничений. С точки зрения мирового опыта обращения с РАО [9] и в соответствии с требованиями действующего российского законодательства [10, 11], образующиеся ЖРО необходимо перевести в твердое состояние. С целью недопущения распространения радионуклидов в процессе хранения и транспортировки ЖРО к месту переработки, желательно перевести образующиеся ЖРО в твердое безопасное состояние на месте их образования.

Во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» в последнее время были разработаны и успешно внедрены в лабораторную практику ряд технологий и материалов, позволяющих проводить фракционное разделение и отверждение отходов технологических жидкостей, загрязненных тритием, образующихся в результате научно-исследовательской деятельности. Для решения проблемы утилизации двухфазных ЖРО проводится фракционное разделение отходов с выделением высокоактивной твердой дисперсной фазы для отдельной переработки [12]. Отверждение нефтяных масел, а также сцинтилляционных жидкостей и органических растворителей проводят с использованием отвердителя на основе композиции из твердых и микрокристаллических предельных углеводов [13, 14]. Образующиеся водные и водно-солевые растворы, содержащие тритий, заключают в устойчивые кристаллогидраты при минимальном контакте с окружающей средой [15, 16]. Данные практические наработки легли в основу разработки концепции модульного комплекса по кондиционированию тритиевых ЖРО на месте их образования.

При создании концепции комплекса решалась задача проработки взаимосвязей между различными технологическими циклами кондиционирования тритийсодержащих ЖРО на базе имеющейся лаборатории. Ввод модульного комплекса в эксплуатацию позволит:

- проводить полный цикл кондиционирования ЖРО на месте образования, что решит существующую проблему накопления и хранения;
- понизить класс опасности РАО;
- перевести ЖРО в стабильную твердую форму, обеспечивающую приемлемые условия для дальнейшего безопасного хранения;
- исключить риски необоснованного переоблучения персонала и нарушения экологического благополучия населения в результате поступления радионуклидов в окружающую среду при возможных чрезвычайных ситуациях в процессе эксплуатации объекта;
- отказаться от дорогостоящих мероприятий по строительству и эксплуатации специальных накопителей и очистных сооружений для технологических стоков;
- устранить необходимость транспортировки ЖРО к месту переработки.

Основная концепция комплекса заключается в обеспечении экологической безопасности за счет того, что технологические жидкости, загрязненные радиоактивными веществами, переводятся в безопасное состояние непосредственно на месте их образования после принятия решения о нецелесообразности дальнейшего их использования.

Актуальность контроля за обращением источников ионизирующего излучения в ходе всего жизненного цикла, вплоть до момента перевода их в разряд РАО, подтверждается мировым опытом в области эксплуатации радиационно-опасных объектов [17, 18]. Комплексный подход, основанный на прогнозировании категории и объемов образующихся РАО при плановой эксплуатации объектов, а также методологии переработки, позволяет с минимальными издержками проводить внедрение новых перспективных технологий и материалов для поддержания общего уровня безопасности на максимально высоком уровне.

В предлагаемой концепции комплекса, ранее отработанные технологии сгруппированы по модулям, целью каждого из которых является выполнение определенного набора операций для достижения промежуточного результата в общей технологической цепочке. Такой подход к организации деятельности позволяет провести зонирование работ по степени радиационной опасности, проводить параллельную переработку различных видов отходов, а также ускорить время принятия решения для оперативного выстраивания логистики процесса. В конечном итоге эти меры позволят сократить время обращения персонала с источниками ионизирующего излучения и снизить риски возникновения негативных последствий. Общая структура комплекса представлена на рис. 1.

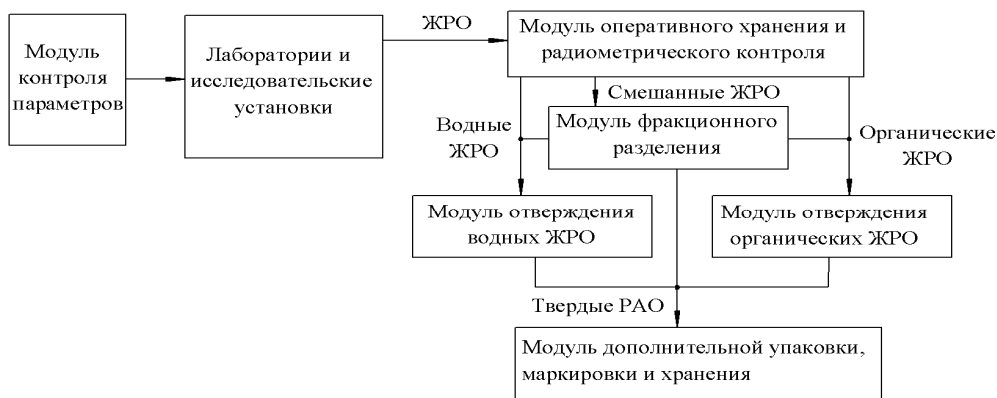


Рис. 1. Модульная схема комплекса

Модуль контроля параметров. Для наиболее распространенных технологических жидкостей способы кондиционирования отработаны. В то же время номенклатура и допустимый диапазон характеристик выпускаемых технологических жидкостей (масел, органических растворителей, сцинтилляционных жидкостей и т. п.) достаточно широк. Также, в результате появления новых знаний и научно-технического развития, вероятно появление новых способов и материалов для переработки ЖРО. В связи с этим, все технологические жидкости, применение которых предполагается в лабораторной деятельности, должны подвергаться предварительным испытаниям. С этой целью модуль оснащается лабораторным оборудованием общего назначения, на котором определяются способы обращения с каждой конкретной жидкостью при ее загрязнении тритием, выбирается наиболее подходящий материал отвердителя, определяется степень наполняемости конечного компаунда и методы контроля. Полученные параметры регистрируются и в дальнейшем используются при кондиционировании ЖРО известного состава.

Модуль оперативного хранения и радиометрического контроля. Данный модуль оснащается жидкостным сцинтилляционным счетчиком и необходимым оборудованием для безопасного отбора и подготовки проб с целью дальнейшего измерения удельной активности. Технологические жидкости, в отношении

которых имеется предположение об их загрязнении радионуклидами, помещаются в специально оборудованное место временного хранения РАО. Далее производят отбор проб и измерение удельной активности. При подтверждении наличия радиоактивных веществ в отобранных пробах, по результатам полученных данных принимается решение о порядке проведения дальнейших операций.

Модуль фракционного разделения. Цель – выделение твердой радиоактивной фракции. В состав модуля входит оборудование для распределения перерабатываемых жидкостей на партии, загрузки в герметичные контейнеры, центрифугирования, а также дальнейшего фильтрования, нагрева или охлаждения и т. д. с целью разделения жидкостей и выделения твердой фракции. Исходя из того, что в процессе переработки радиотоксичность технологических жидкостей может усиливаться (например, при попадании трития в воду), используемое оборудование должно обеспечивать возможность проведения работ в инертной среде, без контакта с окружающей атмосферой. При необходимости получаемые жидкости проходят повторный контроль удельной активности и направляются на отверждение.

Модуль отверждения водных ЖРО. Вода и водные растворы, загрязненные радионуклидами, могут образоваться в результате проведения научно-исследовательских работ, дезактивации оборудования и периодической профилактической уборке помещений. В том случае, когда содержание радионуклида превышает контрольный уровень загрязнения, проводят отверждение с получением твердых матричных материалов на основе кристаллогидратов.

Модуль отверждения органических ЖРО. Отходы органических технологических жидкостей, таких как нефтяные масла, сцинтилляционные жидкости, растворители и т. п., отверждают путем сплавления со смесью предельных углеводородов. При этом отвердитель готовится заранее из расчета предполагаемого объема образующихся ЖРО и поэтапно используется в соответствии с пределами наполняемости конечного компаунда, которые были определены для каждого конкретного материала при входном контроле параметров.

Модуль дополнительной упаковки, маркировки и хранения. В пределах данного модуля кондиционированные отходы, переведенные в твердое состояние и удовлетворяющие критериям приемлемости, упаковываются в транспортировочные контейнеры, маркируются и хранятся до передачи в специализированные организации по обращению с РАО.

Концепция комплекса основывается на том, что оптимальным является такая организация деятельности, при которой исследователь перед началом проведения каждого конкретного эксперимента определяет, к какому типу будут относиться РАО, полученные в результате эксперимента и планирует методологию их утилизации в соответствии с имеющимися в его распоряжении технологиями. Такая практика полностью соответствует международным тенденциям в области обращения с РАО о предварительном планировании и непрерывном контроле за всем жизненным циклом источников ионизирующего излучения, от образования до окончательной изоляции.

На базе лаборатории, работающей с тритиевыми материалами, был проведен «пилотный» проект по внедрению технологии переработки радиоактивного вакуумного масла. В соответствии с разработанной концепцией прово-

димые работы были сгруппированы по степени радиационной опасности. В начале технологического цикла кондиционирования ЖРО на нерадиоактивных материалах было подобрано оптимальное соотношение отвердителя и конкретного отработанного вакуумного масла для получения компаунда требуемого качества. Это позволило использовать исходные компоненты при отверждении в количестве, необходимом для образования минимального объема твердых РАО. Предварительная отработка технологических режимов на макетных материалах позволила минимизировать время обращения персонала с тритийсодержащими РАО. Радиоактивное вакуумное масло отверждалось небольшими партиями непосредственно после слива его из вакуумных насосов, что позволило исключить стадию хранения ЖРО.

В 2017 году руководством Блока по управлению инновациями Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», был предложен новый подход к обоснованию целесообразности и формированию целостности конечного рыночного продукта – это проведение конкурсов аванпроектов. В рамках мероприятий по аванпроекту были проведены работы по сбору и обобщению научно-технической информации. В частности, был проведен анализ современных тенденций развития соответствующей области науки и техники, обзор конкурентных технологий, определены ключевые конкурентные преимущества предлагаемых технологических решений и круг потенциальных потребителей.

При анализе отечественного и зарубежного опыта в исследуемой области были выявлены технологии и установки для переработки и кондиционирования ЖРО. Однако, поскольку известные решения направлены на переработку однотипных отходов, а также из-за технологической сложности, больших габаритных размеров оборудования и невозможности переработки средне- и высокоактивных тритиевых ЖРО, они не могут быть использованы для кондиционирования ЖРО на месте их образования. За многие десятилетия работы с РАО так и не создана простая, надежная и дешевая технология перевода основной массы ЖРО в безопасную форму, пригодную для захоронения.

Параллельно с аналитическими исследованиями были проведены патентные исследования. Автоматизированный патентный поиск проводился среди патентов по ключевым словам и по классам МПК в удаленной базе данных ФИПС «Патенты России» (1994–2016) (fips.ru), в базе данных Европейского патентного ведомства (ep.espacenet.com).

При проведении автоматизированного информационного поиска рассматривались удаленные ресурсы сети INTERNET: электронные журналы издательства «Elsevier» (www.sciencedirect.com), Американского института физики (scitation.aip.org), электронный банк данных Всероссийского института научно-технической информации (ВИНИТИ) (www.viniti.ru), научная электронная библиотека РФФИ ELIBRARY и др. информационные ресурсы.

В автоматизированном информационном поиске использовались следующие ключевые слова: тритиевые отходы, тритиевые ЖРО, кондиционирование трития, кондиционирование ЖРО, отверждение трития, отверждение ЖРО, обезвреживание ЖРО, обезвреживание трития, стабилизация ЖРО, стабилизация трития, обработка ЖРО, обработка трития, контроль трития, тритий, фракционное разделение трития, фракционное разделение ЖРО, фракционное разделение РАО, материалы для отверждения ЖРО, отверждение водных

ЖРО, отверждение органических ЖРО, разделение смешанных ЖРО, органические ЖРО, неорганические ЖРО, комплекс, установка, иммобилизация ЖРО, иммобилизация трития, tritium oil, tritium water, treatment liquid tritium waste, solidification liquid tritium waste, conditioning liquid tritium waste, liquid tritium waste, immobilization liquid tritium waste, aqueous tritium waste.

Патентно-информационный поиск показал, что в настоящее время переработка ЖРО реализована на больших промышленных комплексах, предназначенных для крупных партий однотипных ЖРО. Аналогов предлагаемому решению по созданию комплекса кондиционирования не однотипных тритиевых ЖРО на месте их образования не найдено. Для выявления тенденций развития исследований в рассматриваемой области, были проанализированы отобранные при патентно-информационном поиске описания патентов и информационные источники.

При анализе отобранных патентов, касающихся модульного комплекса, установлено, что заявленные в патентах установки работают на различных принципах с использованием различных методов переработки водных и органических ЖРО. Так, установки, в разных сочетаниях, содержат модули концентрирования и испарения, химического изотопного обмена, каталитические модули, озонирования, модули отверждения (цементирования, пластифицирующие добавки, селективные сорбенты, связующие и т. п.). В основном, указанные комплексы и установки предназначены для переработки больших партий однотипных ЖРО. В связи с этим установки занимают большие площади и оснащаются сложным технологическим оборудованием, громоздки, энергоемки, технически и экономически не перспективны для работы с небольшими партиями ЖРО. В связи с этим, в мировой практике научные лаборатории, в которых ЖРО образуются нерегулярно и в относительно небольших количествах, вынуждены собирать, хранить и транспортировать их в специализированные организации для кондиционирования (отверждения), что представляет опасность распространения трития в окружающую среду. Таким образом, для создания концепции модульного комплекса по кондиционированию тритиевых ЖРО на месте их образования использован практический опыт ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» в области обращения с радиоактивными отходами с использованием результатов интеллектуальной деятельности, защищенных патентами РФ.

Результаты собранных данных о патентовании в области переработки и кондиционирования ЖРО в мировой практике, представлены на рис. 2, 3.

Как видно из приведенных данных наиболее активно патентование в исследуемой области представлено в Российской Федерации, Китае, США, Японии. В Российской Федерации, наиболее активно патентующие организации, это предприятия Госкорпорации «Росатом»: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и ФГУП «Научно-производственное объединение «Радиовый институт имени В. Г. Хлопина». Анализ динамики патентования в области переработки ЖРО показал, что наибольшее количество патентов получено в Российской Федерации. Следует отметить, что из 65 патентов РФ только 12 не поддерживаются заявителями (среди них есть физические лица). Этот факт говорит о том, что в настоящее время в России активно ведутся работы по безопасному решению проблемы обращения с ЖРО.



Рис. 2. Результаты проведенного патентно-информационного поиска по странам

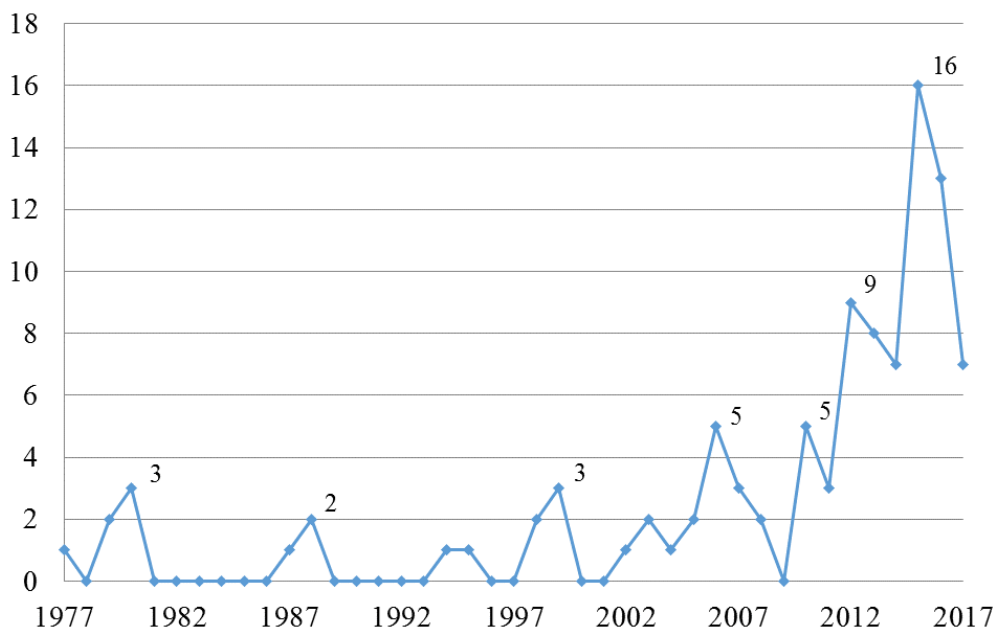


Рис. 3. Динамика патентования по годам

Результаты анализа патентования по годам в мире представлены на рис. 4.

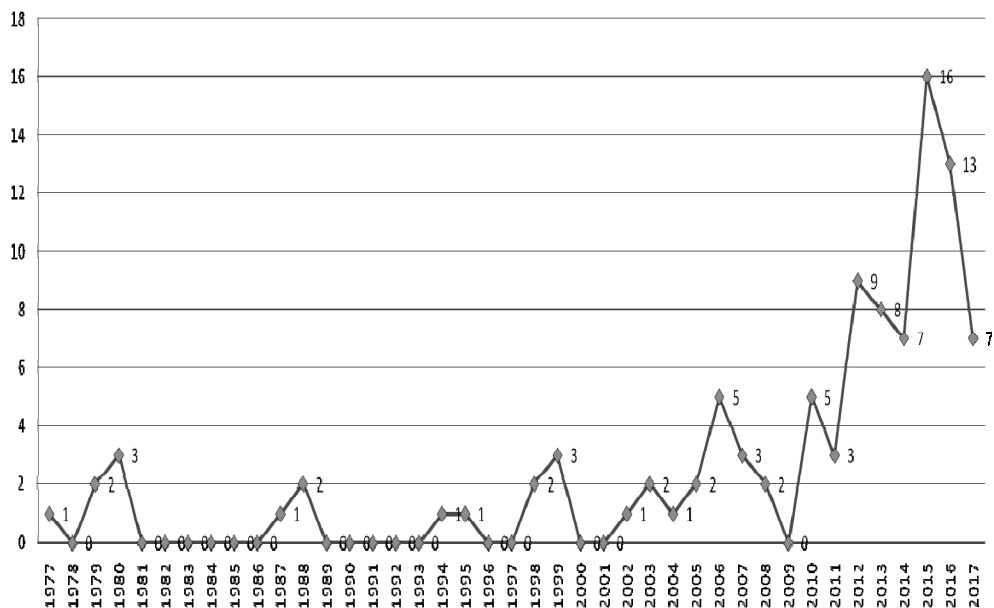


Рис. 4. Динамика патентования по годам в мире

Динамика патентования по годам показывает невысокую изобретательскую активность 1977–1980 годы (5 заявок за 4 года.) и, практически, отсутствие патентования в данной области с 1981–1986 годы. За 2 года (1987–1988) подано 3 заявки, а затем снова отсутствие патентования в период 1989–1993 годы. И только, начиная с 1998 года, активность патентования постепенно возрастает и достигает своего максимума к 2015 году (16 заявок за этот год). В 2016 году – 13 заявок, в 2017 году – 7 заявок.

Результаты проведенного патентно-информационного поиска показывают возрастающую заинтересованность организаций, работающих с тритием, в решении проблемы кондиционирования ЖРО. При этом предлагаемые способы и технологии направлены на решение специализированных проблем, актуальных для каждой конкретной организации. Объединение передовых технологий и унифицирование подходов к решению проблемы кондиционирования тритийсодержащих ЖРО, в составе модульного комплекса, позволит определить оптимальные технологические подходы и сформировать необходимую правовую базу для решения имеющейся проблемы.

Выводы

Тритий является радионуклидом с высокой миграционной способностью, в связи с чем возникают проблемы с обеспечением безопасности при хранении содержащих его ЖРО. Перевод ЖРО в твердое состояние непосред-

ственно на месте их образования значительно сокращает радиационные риски при хранении и транспортировке РАО. Как показали результаты проведенного патентно-информационного поиска, актуальность проблемы кондиционирования ЖРО, содержащих тритий, в последние годы растет, как в Российской Федерации, так и в мире. При этом основной упор делается на аккумулирование отходов и переработку их на крупных предприятиях. Такой подход оправдан при проведении масштабных циклических процессов, когда возможно прогнозировать объемы, сроки и активность образующихся отходов. Если рассматривать образование отходов при обращении с тритием в исследовательских целях, то хранение и транспортировка не кондиционированных тритийсодержащих ЖРО превращается в серьезную проблему. Отсутствие лицензий у специализированных организаций на транспортировку высоко активных тритийсодержащих ЖРО делает их перевозку к месту переработки невозможной.

Разработка универсального комплекса по кондиционированию тритийсодержащих ЖРО непосредственно в организации, в которой они образуются, без использования дорогостоящего специализированного оборудования и сложных технологий, является актуальной задачей. При этом следует отметить, что в ходе развития научно-технического прогресса и получения новых знаний в области обращения с РАО, появляются новые материалы и технологии их применения. Поэтому модульная конструкция комплекса по кондиционированию тритийсодержащих ЖРО, позволит не только определять его конфигурацию исходя из потребностей заказчика, но и оперативно внедрять новые технологии в рамках отдельных модулей, без технического переоснащения всего комплекса.

На момент выхода производительности комплекса на проектный уровень, планируется переработка до 200 литров тритиевых ЖРО различного типа в год, за счет параллельного выполнения работ на нескольких технологических модулях. При этом окончательные параметры будут определяться количественными показателями разрешенного содержания радионуклида в рабочих помещениях, номенклатурой образующихся ЖРО, разрешенными объемами выбросов и другими регламентирующими факторами с учетом действующего законодательства. С учетом изменений потребностей, производительность комплекса может быть многократно увеличена.

Авторы выражают благодарность П. Г. Бережко и В. Г. Клевцову за полезные замечания.

Список литературы

1. Кесслер Г. Ядерная энергетика: Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1986. 264 с.
2. Беловодский Л. Ф., Хапов А. С., Киселев В. Г., Панюшкин М. С. Радиационные и радиозоологические последствия выбросов трития в атмосферу // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM'15 JUNIOR: сб. докл. Десятой международной школы молодых ученых

- и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2016, с. 208–222.
3. Демин С. Н., Телушкина Е. Л. Радиационно-гигиеническая оценка загрязнения внешней среды тритием и дозовые нагрузки на население в районе радиохимического предприятия // Бюллетень радиационной медицины. 1987, № 1, с. 23–28.
4. Назимов И. СССР оставил Латвии смертельно опасное напоминание о себе [Электронный ресурс] // Discred.ru: информационный портал. 2018. 19 июня. URL: <https://www.discred.ru/2018/06/19/sss-r-ostavil-latvii-smertelno-opasnoe-napominanie-o-sebe/> (дата обращения 14.02.2019).
5. Утечка радиоактивной воды произошла на АЭС в Алабаме [Электронный ресурс] // Атомная энергия 2.0: информационно-справочный портал. 2015. 16 января. URL: <https://www.atomic-energy.ru/news/2015/01/16/54233> (дата обращения 14.02.2019).
6. Braet J., Bruggeman A. Oxidation of tritiated organic liquid waste // Preprint of Paper to be submitted for publication in Proceedings of the 7th Tritium Science and Technology Conference. Baden Baden. Germany 12–17 September 2004.
7. Магомедбеков Э. П., Шаплыгин В. А., Баранова О. А., Исаева М. Ю., Жарков А. В. Очистка вакуумного масла от трития методом изотопного обмена // Атомная энергия. 2005, т. 98, вып. 2, с. 129–133.
8. Сазонов А. Б., Магомедбеков Э. П., Веретенникова Г. В., Самойлова С. А., Жарков А. В. Способ извлечения трития из отходов тритийсодержащих вакуумных масел. Атомная энергия. 2005, т. 98, вып. 2, с. 134–143.
9. Management of waste containing tritium and carbon-14. International Atomic Energy Agency // Technical reports series. № 421. Vienna. 2004.
10. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности». НП-019-15. Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.06.2015 г. № 242.
11. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения». НП-093-14. утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 г. № 572.
12. Способ переработки жидких радиоактивных отходов: пат. 2637811 Рос. Федерация: МПК G21F9/16 / Казаковский Н. Т., Королев В. А.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом»; опубл. 07.12.2017, Бюл. № 34.
13. Способ отверждения тритийсодержащего нефтяного масла: пат. 2589040 Рос. Федерация: МПК G21F9/16 / Казаковский Н. Т., Иосилевич И. Н., Королев В. А.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом»; опубл. 10.07.2016, Бюл. № 19.

14. Способ отверждения органических жидких радиоактивных отходов: пат. 2654542 Рос. Федерация: МПК G21F9/16 / Казаковский Н. Т., Королев В. А.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом»; опубл. 21.05.2018, Бюл. № 15.
15. Способ кондиционирования воды, содержащей тритий: пат. 2627690 Рос. Федерация: МПК G21F9/16 / Голубева В. Н., Казаковский Н. Т., Королев В. А., Леваков С. Е., Стеньгач А. В.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом»; опубл. 10.08.2017, Бюл. № 22.
16. Способ кондиционирования воды или водного раствора, содержащих тритий: пат. 2623999 Рос. Федерация: МПК G21F9/16 / Казаковский Н. Т., Королев В. А.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом»; опубл. 30.06.2017, Бюл. № 19.
17. Основопологающие принципы безопасности № SF-1. Международное агентство по атомной энергии // Серия норм МАГАТЭ по безопасности. Вена. 2007.
18. Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов № SSR-6. Международное агентство по атомной энергии // Серия норм МАГАТЭ по безопасности. Вена. 2012.

Concept of a modular complex for conditioning tritium liquid radioactive waste at the site of their formation

**N. N. Barysheva, L. A. Grishina, N. T. Kazakovsky, V. A. Korolev,
A. A. Yukhimchuk**

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physic (RFNC-VNIIEF),
Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

This article presents a comprehensive approach to the management of liquid radioactive waste containing tritium. The concept of a complex for transferring waste to a safe state at the sites of its formation is proposed. The complex is intended to use primarily in research laboratories, where small quantities of radioactive waste with various chemical composition are formed. The modular principle of the complex will make it possible to effectively use the existing recycling technologies, many of which were developed by the authors. The article provides data on global patent activity in this area, which rapid growth during the past years emphasizes the relevance of the problem.

Авторский указатель

- А**
Алексеев И. А. 342
Алимов В. Н. 70
Ананьев С. С. 130
Аникин А. С. 146, 158
Антонов А. С. 146
Анфилов Н. В. 112
- Б**
Балуев В. В. 177
Барчуков В. Г. 268, 353
Барышева Н. Н. 387
Беграмбеков Л. Б. 28, 58
Беловодский Л. Ф. 287
Беляева О. А. 146
Бердников А. С. 146
Бережко П. Г. 112
Бобырь Н. П. 158
Бондаренко С. Д. 342
Бородовский А. А. 201
Брык А. А. 342
Букин А. Н. 146, 158, 353
Буряк Е. В. 184, 192, 213
Буснюк А. О. 70
Быстрова О. С. 318
- В**
Васильев А. В. 334
Васянович М. Е. 334
Вихлянцев О. П. 213
Военнов А. В. 169
Волкова Т. С. 366
- Г**
Галль Л. Н. 146
Галль Н. Р. 146
Голубев А. В. 251
Голубева В. Н. 251
Грачев В. А. 318
Гришина Л. А. 387
Громов И. А. 146
- Гурин Н. Е. 213
Гуркин А. И. 177, 184, 192
Гусарова Е. В. 40
- Д**
Днестровский А. Ю. 130
Довганюк С. С. 58
Дроздов Р. М. 158
Дудоров И. В. 201
Дьяченко А. А. 146
- Е**
Екидин А. А. 334
- Ж**
Журба В. И. 80
- З**
Забавин Е. В. 112
Забирова Н. Е. 158
Задонская Ю. Н. 318
Задонский Н. В. 318
Захаров А. М. 28
Зюзин А. Ю. 49
- И**
Иванов Д. Г. 112
Иванов Б. В. 130
Ивашкевич Н. А. 366
- К**
Казаковский Н. Т. 387
Касимова Н. Н. 58
Каплевский А. С. 58
Киселёв В. Г. 287, 372
Кожевников А. Ю. 372
Комова О. В. 92
Королев В. А. 387
Королев В. Ю. 40
Коршунов К. В. 201
Ктиторов С. А. 49

Кремзуков И. К. 112
Кузенов С. Р. 70
Кузнецов А. А. 112
Кузьмин Д. А. 342
Кукушкин А. С. 130
Крюкова А. С. 158
Курякин А. В. 213
Кутеев Б. В. 130

Л

Лесина И. Г. 146, 158
Лещинская А. Г. 201
Лившиц А. И. 70
Лизунов А. В. 146, 158

М

Магомедбеков Э. П. 224
Максимов А. А. 353
Малков И. Л. 112
Марунич С. А. 353
Масюкевич С. В. 146
Мац А. В. 80
Мокрушин В. В. 112
Морозов А. Н. 80
Мосеева В. С. 353
Мусяев Р. К. 213

Н

Назаренко Л. М. 146
Назаров Е. И. 334
Нецкина О. В. 92

П

Пак Ю. С. 353
Панюшкин М. С. 287
Передистов Е. Ю. 70
Повелицын П. П. 92
Половинкин П. Е. 112
Поротников Л. К. 287, 372
Постников А. Ю. 112
Проголаева В. А. 80

Р

Растунова И. Л. 224
Розенкевич М. Б. 353

Рудских В. В. 366
Рыжухина А. В. 184, 192

С

Сазонов А. Б. 318
Самсонова Н. С. 146
Саченко В. Д. 146
Селезенев А. А. 40
Семенов А. А. 146, 158
Симагина В. И. 92
Симанов В. А. 112
Сисяев А. В. 112
Соколовский И. В. 49
Соломонов А. В. 112
Спицын А. В. 130
Стеньгач А. А. 201
Стеньгач А. В. 40

Т

Тивикова О. А. 184, 192
Тихонов В. В. 177, 184, 192
Тумкин А. Д. 213

Ф

Федорченко О. А. 342
Фильчагин С. В. 213

Х

Хапов А. С. 169, 372

Ц

Царев М. В. 112
Царева И. А. 112

Ч

Чеканов С. В. 169

Ю

Юхимчук А. А. 6, 177, 387

Я

Якушев Е. М. 146
Ярошенко В. В. 112, 201

Содержание

Предисловие	5
<i>Юхимчук А. А.</i> Работы, проводимые с тритием в РФ	6
Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия	
<i>Беграмбеков Л. Б., Захаров А. М.</i> Особенности поверхностных явлений, индуцируемых ионным облучением умеренной и высокой интенсивности	28
<i>Королев В. Ю., Гусарова Е. В., Селезнев А. А., Стеньгач А. В.</i> Квантово-химическое моделирование взаимодействия атомов радиогенного гелия с гидридообразующими материалами	40
<i>Соколовский И. В., Зюзин А. Ю., Ктиторов С. А.</i> Корреляционные эффекты в диффузии через системы, испытывающие фазовый переход 2 рода	49
<i>Довганюк С. С., Каплевский А. С., Касимова Н. Н., Беграмбеков Л. Б.</i> Удержание и транспорт водорода в напыленных слоях контактирующих с плазмой материалов ИТЭР при плазменном облучении	58
<i>Кузенов С. Р., Алимов В. Н., Буснюк А. О., Передистов Е. Ю., Ливищ А. И.</i> Получение ультрачистого водорода из пропана с помощью мембранных технологий для топливных элементов	70
Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов	
<i>Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Проколаева В. А.</i> Структурные превращения в аустенитной стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 3: Облучение при повышенных температурах ($T \geq RT$)	80
Секция 3. Гидриды и гидридные превращения	
<i>Нецкина О. В., Повелицын П. П., Комова О. В., Симагина В. И.</i> Водородгенерирующие композиции на основе боргидрида натрия	92
<i>Кузнецов А. А., Анфилов Н. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В., Постников А. Ю., Царев М. В., Мокрушин В. В., Кремзуков И. К., Иванов Д. Г., Забавин Е. В., Сисяев А. В., Половинкин П. Е., Симанов В. А., Соломонов А. В., Царева И. А., Малков И. Л.</i> Гидридные технологии в процессах получения пористых металлов	112

Секция 4. Методы и аппаратура

*Ананьев С. С., Днестровский А. Ю., Кукушкин А. С., Иванов Б. В.,
Спицын А. В., Кутеев Б. В.*

Архитектура топливных систем термоядерного источника
нейтронов ДЕМО-ТИН 130

*Семенов А. А., Лизунов А. В., Аникин А. С., Букин А. Н., Лесина И. Г.,
Бердников А. С., Саченко В. Д., Масюкевич С. В., Дьяченко А. А.,
Галль Л. Н., Назаренко Л. М., Якушев Е. М., Беляева О. А., Громов И. А.,
Антонов А. С., Самсонова Н. С., Галль Н. Р.*

МИ-40 ТРИТИУМ – новый прибор для изотопного анализа
водородно-гелиевых смесей. Перспективы отечественной
масс-спектрометрии для изотопного анализа легких газов 146

*Лесина И. Г., Семенов А. А., Аникин А. С., Забирова Н. Е., Лизунов А. В.,
Дроздов Р. М., Крюкова А. С., Букин А. Н., Бобырь Н. П.*

Визуализация распределения трития методом радиолюминографии 158

Хапов А. С., Чеканов С. В., Военнов А. В.

Технологические особенности создания новых ускорительных
нейтронных трубок 169

Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Гуркин А. И., Балугев В. В.

Исследование перемешивания газовой смеси с помощью спектроскопии
комбинационного рассеяния света 177

Рыжухина А. В., Буряк Е. В., Тихонов В. В., Тивикова О. А., Гуркин А. И.

Разработка компримирующей оптической ячейки для спектроскопических
исследований газовых смесей изотопов водорода при низких
концентрациях 184

Тивикова О. А., Буряк Е. В., Тихонов В. В., Рыжухина А. В., Гуркин А. И.

Оптическая ячейка для газового анализа изотопов водорода с помощью
комбинационного рассеяния света 192

*Бородовский А. А., Дудоров И. В., Коришунов К. В., Лецинская А. Г.,
Стеньгач А. А., Ярошенко В. В.*

Установка и методика для автоматизированного определения температуры
воспламенения порошков металлов 201

*Гурин Н. Е., Тумкин А. Д., Вихлянцев О. П., Фильчагин С. В., Курякин А. В.,
Мусяев Р. К., Буряк Е. В.*

Автоматизация установки очистки газовой среды перчаточных боксов
и газовых коммуникаций от тритийсодержащих примесей 213

Секция 5. Распространение трития в окружающей среде, биологические эффекты, безопасность

Магомедбеков Э. П., Растунова И. Л.

Тритиевые проблемы при эксплуатации ядерных энергетических
установок 224

Голубев А. В., Голубева В. Н.

Оценка экологических последствий долгосрочного использования трития 251

Барчуков В. Г.

Дифференцированный подход к оценке поступления трития
и его соединений в организм человека 268

Беловодский Л. Ф., Киселёв В. Г., Панюшкин М. С., Поротников Л. К.

Исследования и разработки в области безопасности тритиевых технологий ... 287

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

Образование и распределение трития в первом контуре ВВЭР:
математическое моделирование 318

Назаров Е. И., Васильев А. В., Екидин А. А., Васянович М. Е.

Тритий в выбросах ядерных реакторных установок различного типа 334

*Брык А. А., Алексеев И. А., Бондаренко С. Д., Кузьмин Д. А.,
Федорченко О. А.*

Выбор способа кондиционирования тяжелой воды после эксплуатации
реактора ПИК 342

*Букин А. Н., Мосеева В. С., Марунич С. А., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б.,
Барчуков В. Г., Максимов А. А.*

Разработка методики контроля содержания трития в воздухе
производственных помещений 353

Волкова Т. С., Ивашкевич Н. А., Рудских В. В.

Исследование возможности использования нового состава связующего
применительно к технологии изготовления газовых
радиолюминесцентных светозащитных элементов 366

Киселёв В. Г., Кожевников А. Ю., Поротников Л. К., Хапов А. С.

Определение выбросов трития методом накопления 372

*Барышева Н. Н., Гришина Л. А., Казаковский Н. Т., Королев В. А.,
Юхимчук А. А.*

Разработка концепции модульного комплекса по кондиционированию
тритиевых жидких радиоактивных отходов на месте их образования 387

Авторский указатель 399

Научное издание

**Взаимодействие изотопов водорода
с конструкционными материалами. IHISM'19 JUNIOR**

Сборник докладов
Тринадцатой Международной школы
молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: *С. Н. Фролова*

Подписано в печать 04.08.2020 Формат 70×108/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. ≈35. Уч.-изд. л. ≈33.
Тираж 120 экз. Зак. тип. 1181-2020

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23



13 Международная Школа молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова

Саров, 1–5 июля 2019 г.



