

*Никитенко Е.И., Ромадов Н.Н., Кружалов А.В., Екидин А.А.*

## **СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОБ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВА**

*Аннотация.* Представлены результаты определения объемной активности инертных радиоактивных газов (далее – ИРГ) в счетных образцах, полученных из выбросов промышленной реакторной установки (далее – ПРУ). Подготовка счетных образцов выполнялась двумя методами концентрирования: криогенным концентрированием и концентрированием при давлении 0,7 МПа. Отбор проб для подготовки счетного образца каждым методом проводился одновременно по параллельным пробоотборным линиям. Значения активности изотопов ИРГ в счетных образцах при одновременном использовании двух методов концентрирования отличаются в 3-9 раз, в зависимости от радионуклида. Результаты указывают на то, что подготовка счетного образца методом криогенного концентрирования позволяет получить более высокий коэффициент концентрирования, однако метод имеет ряд недостатков.

*Ключевые слова:* криогенное концентрирование, сосуд Маринелли, инертные радиоактивные газы, газообразные выбросы, аргон, криптон, ксенон, промышленный ядерный реактор.

*Abstract.* Experimental results of radioactive noble gases volumetric activity determination in the emissions of an industrial reactor are presented. The preparation of counting samples was carried out by two different concentration methods: cryogenic concentration and concentration at a pressure of 0.7 MPa. Sampling for the preparation of the counting sample by each method was carried out simultaneously. The values of RNG isotopes activity in counting samples with the simultaneous use of two methods of concentration differ 3-9 times, depending on the radionuclide. The results indicate that the preparation of the counting sample by the cryogenic concentration method allows obtaining a higher concentration coefficient, but the method has disadvantages in the form of a loss of the investigated volume of the gas mixture at the stage of the end of sampling.

*Keywords:* volumetric activity, cryogenic concentration, Marinelli vessel, inert radioactive gases, gaseous emissions, argon, krypton, xenon, industrial nuclear reactor.

### **Введение**

В процессе эксплуатации ПРУ образуются газоаэрозольные радиоактивные отходы. Несмотря на предварительную очистку, часть аэрозолей, газов и паров поступают в окружающую среду и могут формировать радиационное воздействие на персонал предприятия и население, проживающее на близлежащей территории. В режиме нормальной эксплуатации газообразные выбросы реакторных установок различного типа включают радиоактивные изотопы криптона, ксенона и один радиоизотоп аргона. Изотопы криптона и ксенона образуются в результате деления ядерного топлива. При наличии дефекта, типа газовой неплотности, газообразные

продукты деления поступают за пределы тепловыделяющего элемента в теплоноситель и далее в систему вентиляции реакторной установки. Изотоп  $^{41}\text{Ar}$  образуется в результате активации присутствующего в воздухе стабильного аргона. Для всех ИРГ характерен небольшой период полураспада – менее нескольких суток. Исключение составляет  $^{85}\text{Kr}$  с периодом полураспада 10,77 лет.

Вклад ИРГ в суммарную активность выброса для различных реакторных установок находится в интервале от 39% до 99% [1, 2]. Вклад в облучение критической группы населения выбросов ИРГ различными реакторными установками находится от пренебрежимо малого до 60% [3]. В выбросах реакторных установок между отдельными изотопами ИРГ может наблюдаться корреляционные связи. Формирующие отдельные устойчивые группы [4]:

- $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ;
- $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ,  $^{135\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{137}\text{Xe}$ ,  $^{138}\text{Xe}$ .

Наличие таких связей позволяет проводить оптимизацию систем мониторинга выброса ИРГ для устойчивых групп. Менее выраженные связи с другими ИРГ для:  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{89}\text{Kr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ .

МАГАТЭ рассматривает 12 изотопов инертных газов, как фактор радиационного воздействия на окружающую среду при эксплуатации АЭС:  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ,  $^{135\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{137}\text{Xe}$ ,  $^{138}\text{Xe}$  [5]. В России, согласно распоряжению правительства РФ от 08.07.2015 г, №1316-р, перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды содержит 13 изотопов инертных газов:  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{89}\text{Kr}$ ,  $^{127}\text{Xe}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{135}\text{Xe}$ ,  $^{135\text{m}}\text{Xe}$ ,  $^{137}\text{Xe}$ ,  $^{138}\text{Xe}$ .

Для корректного определения радионуклидного состава ИРГ, выбрасываемых при нормальной эксплуатации ПРУ, необходимо использовать методы, имеющие низкий порог измерения. При использовании метода отбора проб газовой смеси без концентрирования, нижний порог измерения (далее – НПИ) ИРГ определяется чувствительностью детектора, в данном случае гамма-спектрометра с кристаллом из особо чистого германия (далее – ОЧГ). Одним из вариантов понижения НПИ является предварительное концентрирование пробы на этапе пробоотбора.

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью контролировать радионуклидный состав выбросов газообразных радиоактивных отходов в соответствии с действующим законодательством для обеспечения безопасной эксплуатации ПРУ. Не зная радионуклидного состава выбросов ИРГ невозможно сделать адекватных оценок дозовых нагрузок как на персонал, так и на население. Полученные в процессе исследования данные помогут определить и сформулировать требования к системе контроля ИРГ, удовлетворяющей требованиям современного природоохранного законодательства.

## Образцы и методика эксперимента

Для получения достоверных результатов измерений активности отдельных радионуклидов в газообразных выбросах необходимо использовать чувствительные методы, а при их отсутствии проводить предварительное концентрирование газа.

Количественный, качественный состав ИРГ в газовых выбросах определялись с использованием двух методов:

Криогенное концентрирование. Криогенное замораживание газовой смеси в азотных ловушках (далее – АЛ), заполненных силикагелем, с последующим измерением на гамма-спектрометре ГАММА-1П с полупроводниковым ОЧГ-детектором. Калибровку гамма-спектрометра проводили по модельной пробе на основе радионуклидов  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{228}\text{Th}$ , геометрия модельной пробы соответствует геометрии азотной ловушки. Отбор газовой смеси на азотные ловушки осуществляли согласно схеме, приведенной на рисунке 1.

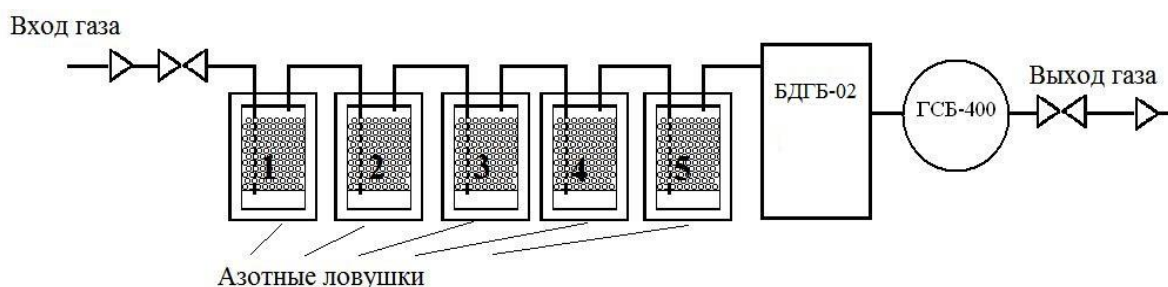


Рисунок 1 – Схема отбора пробы методом криогенного концентрирования

Проточная камера БДГБ-02 использовалась для подтверждения улавливания ИРГ в каскаде ловушек. Пробоотбор на каскад АЛ прекращали при превышении измеренных перед началом пробоотбора фоновых значений скорости счета камеры. Для контроля объема, прокачиваемого воздуха использовался газовый счетчик ГСБ-400.

Использование ловушек при температуре жидкого азота ( $t_{\text{кип}} = \text{минус } 196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с наполнителем из пористой структуры и с высокой удельной поверхностью позволяет сконцентрировать ИРГ. В трех последовательно соединенных криогенных ловушках изотопы ксенона ( $t_{\text{кип}} = \text{минус } 109 \text{ }^\circ\text{C}$ ), криптона ( $t_{\text{кип}} = \text{минус } 153 \text{ }^\circ\text{C}$ ) вымораживаются на 100%, и аргона ( $t_{\text{кип}} = \text{минус } 186 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на 90% [6].

После отбора пробы каждая из пяти АЛ поочередно измерялась на гамма-спектрометре. Активность в пяти АЛ рассчитывалась по формуле:

$$A_{\Sigma\text{АЛ}} = \sum_{i=1}^n A_{\text{АЛ}1..5}, \quad (1)$$

где  $A_{\text{АЛ}1..5}$  – активность  $i$ -радионуклида в каждой из пяти АЛ.

Концентрирование при давлении 0,7 МПа. Отбор проб выполняли с помощью сосуда Маринелли объемом 3,4 л, изготовленного из нержавеющей стали толщиной 1,5 мм [7].

Между сосудом Маринелли и импульсной пробоотборной трубкой устанавливался фильтродержатель с двумя фильтрами АФА-РМП-20 для очистки газоаэрозольной смеси из сбросной трубы ПРУ от аэрозолей. К выходу аэрозольного фильтра подключался счетчик ГСБ и проточная камера БДГБ-02, для контроля заполнения пробоотборной линии исследуемой средой. К выходу камеры при помощи вакуумных шлангов подключался всас поршневого воздушного компрессора. Газовый счетчик использовался для контроля объема газовой смеси, закачиваемой в сосуд Маринелли с установленной на него запорной арматурой и манометром для контроля давления. Схема пробоотборного стенда приведена на рисунке 2.

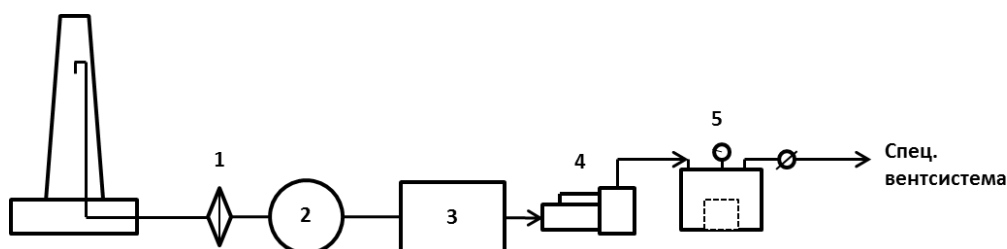


Рисунок 2 – Схема стенда для отбора газовой смеси под давлением:

1-аэрозольный фильтр АФА-РМП-20; 2 – газовый счетчик ГСБ;

3 – проточная камера БДГБ-02, 4 – компрессор;

5 – сосуд Маринелли с запорной арматурой и манометром

Контроль корректности определения активности в счетном образце проводился с использованием энергетической калибровки и поправки на эффективность регистрации излучения на спектрометре с полупроводниковым ОЧГ детектором. Для этого применялась объемная мера активности специального назначения (далее – ОМАСН), изготовленная в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (г. Санкт-Петербург). Геометрия модельной пробы соответствует геометрии сосуда Маринелли. Проба заполнена гранулами, пропитанными смесью радионуклидов, и имеет насыпную плотность  $0,0083 \text{ г/см}^3$ . Внешний вид сосуда Маринелли и ОМАСН представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Внешний вид сосуда Маринелли и объемной меры активности специального назначения

При отборе пробы методом концентрирования под давлением, газоздушная смесь закачивалась в сосуд Маринелли через аэрозольный фильтр, газовый счетчик и камеру БДГБ-02. Аэрозольный фильтр необходим для предотвращения загрязнения внутреннего объема сосуда Маринелли радиоактивными аэрозолями. Камера БДГБ-02 использовалась для контроля заполнения пробоотборной линии исследуемым объемом. Сосуд Маринелли заполняли до давления 0,7 МПа.

### Результаты и обсуждение

Была проведена серия из 10 отборов проб. Газовая смесь отбиралась из сбросной трубы системы газоочистки промышленного ядерного реактора двумя методами параллельно. Пробоотборные линии представляют собой две трубки из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм, оголовки трубок направлены навстречу газовому потоку внутри сбросной трубы ПРУ на высоте 30 метров.

Результаты измерения счетных образцов, полученных двумя методами приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерения счетных образцов, полученных методами концентрирования под давлением 0,7 МПа и криогенным методом, Бк

Проба, №	Криогенное концентрирование						
	<sup>41</sup> А	<sup>85m</sup> Kr	<sup>87</sup> Kr	<sup>88</sup> Kr	<sup>133</sup> Xe	<sup>135</sup> Xe	<sup>138</sup> Xe
1	526	32	29	58	205	172	15
2	446	24	27	50	150	107	<НПИ
3	690	33	39	75	235	206	23
4	698	46	42	90	242	225	28
5	533	34	32	67	232	212	18
6	299	14	14	29	79	88	<НПИ
7	843	59	40	73	300	310	33
8	644	35	34	64	240	219	18
9	36	6	<НПИ	<НПИ	65	43	<НПИ
10	<НПИ	<НПИ	<НПИ	<НПИ	206	<НПИ	<НПИ
Проба, №	Концентрирование под давлением 0,7 МПа						
	<sup>41</sup> А	<sup>85m</sup> Kr	<sup>87</sup> Kr	<sup>88</sup> Kr	<sup>133</sup> Xe	<sup>135</sup> Xe	<sup>138</sup> Xe
1	140	6	<НПИ	13	64	53	<НПИ
2	123	<НПИ	<НПИ	11	<НПИ	33	<НПИ
3	177	<НПИ	12	<НПИ	77	64	4
4	186	<НПИ	9	23	75	70	5
5	155	6	<НПИ	18	73	66	<НПИ
6	104	<НПИ	<НПИ	<НПИ	24	<НПИ	<НПИ
7	254	11	11	26	93	89	6
8	148	6	8	<НПИ	74	68	<НПИ
9	12	<НПИ	<НПИ	<НПИ	32	10	<НПИ
10	<НПИ	<НПИ	<НПИ	<НПИ	64	<НПИ	<НПИ

Из таблицы 1 видно, что в пробах, полученных методом концентрирования под давлением, с меньшей эффективностью, чем при использовании метода криогенного концентрирования, идентифицируются  $^{85m}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{138}\text{Xe}$ , что обусловлено низким содержанием этих радионуклидов в выбрасываемой газовой смеси.

В таблице 2 приведены усредненные по десяти отборам проб результаты измерения на гамма-спектрометре счетных образцов, полученных методом криогенного концентрирования и методом концентрирования под избыточным давлением.

Таблица 2 – Усредненные по десяти отборам проб результаты измерения на гамма-спектрометре счетных образцов, полученных методом криогенного концентрирования и методом концентрирования под избыточным давлением, Бк

Радионуклид	Метод концентрирования		Отношение Акр / Адавл
	Криогенный	Под давлением 0,7 Мпа	
$^{41}\text{Ar}$	471,5	129,9	3,6
$^{85m}\text{Kr}$	28,3	3,7	7,6
$^{87}\text{Kr}$	25,7	4,0	6,5
$^{88}\text{Kr}$	50,6	9,1	5,6
$^{133}\text{Xe}$	195,4	57,6	3,4
$^{135}\text{Xe}$	158,2	45,3	3,5
$^{138}\text{Xe}$	13,5	1,5	8,9

Из таблицы видно, что активность ИРГ, измеряемая в пяти АЛ, в среднем в 3 – 9 раз больше активности, измеряемой в сосуде Маринелли с закачанной в него газоздушной смесью при давлении 0,7 МПа.

По данным таблицы 1 были произведены расчеты объемной активности в пробе. Объем прокачанного для АЛ и закачанного под давлением в сосуд Маринелли воздуха определялись по газовому счетчику ГСБ. Результаты расчета объемных активностей ИРГ в пробах приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчета объемных активностей ИРГ в пробах, Бк/дм<sup>3</sup>

Проба, №	Метод криогенного концентрирования						
	$^{41}\text{Ar}$	$^{85m}\text{Kr}$	$^{87}\text{Kr}$	$^{88}\text{Kr}$	$^{133}\text{Xe}$	$^{135}\text{Xe}$	$^{138}\text{Xe}$
1	3,9	0,2	0,2	0,5	1,5	1,4	0,1
2	3,3	0,2	0,2	0,4	1,1	0,8	<НПИ
3	5,1	0,3	0,3	0,6	1,7	1,6	0,2
4	5,2	0,4	0,3	0,7	1,7	1,8	0,2
5	3,9	0,3	0,2	0,5	1,7	1,7	0,1
6	2,2	0,1	0,1	0,2	0,6	0,7	<НПИ
7	6,2	0,5	0,3	0,6	2,1	2,4	0,3
8	4,8	0,3	0,3	0,5	1,7	1,7	0,1
9	0,3	<НПИ	<НПИ	<НПИ	0,5	0,3	<НПИ
10	<НПИ	<НПИ	<НПИ	<НПИ	1,5	<НПИ	<НПИ

Продолжение таблицы 3

Проба, №	Концентрирование под давлением 0,7 МПа						
	<sup>41</sup> А	<sup>85m</sup> Kr	<sup>87</sup> Kr	<sup>88</sup> Kr	<sup>133</sup> Xe	<sup>135</sup> Xe	<sup>138</sup> Xe
1	6,0	0,3	<НПИ	0,6	2,7	2,3	<НПИ
2	5,3	<НПИ	<НПИ	0,5	<НПИ	1,4	<НПИ
3	7,6	<НПИ	0,5	<НПИ	3,3	2,7	0,2
4	8,0	0,4	0,4	1,0	3,2	3,0	0,2
5	6,6	0,3	<НПИ	0,8	3,1	2,8	<НПИ
6	4,5	<НПИ	<НПИ	<НПИ	1,0	<НПИ	<НПИ
7	10,9	0,5	0,4	1,1	3,9	3,8	0,3
8	6,3	0,3	0,3	<НПИ	3,1	2,9	<НПИ
9	0,5	<НПИ	<НПИ	<НПИ	1,4	0,4	<НПИ
10	<НПИ	<НПИ	<НПИ	<НПИ	2,7	<НПИ	<НПИ

Данные таблицы 3 показывают, что результаты, полученные при расчете объемной активности в сбросной трубе с использованием двух методов концентрирования при пробоотборе, показывают в среднем меньшую на 31% объемную активность при использовании криогенного метода концентрирования.

Это может быть объяснено потерями полезного объема прокачиваемой газовой смеси на этапе отсоединения азотных ловушек и их герметизации перед измерением. Кроме того, контроль заполнения азотных ловушек контролировался по превышению фоновых значений проточной камеры БДГБ-02, это означает, что после фактического заполнения АЛ исследуемой средой и заполнением 10 дм<sup>3</sup> объема камеры, а также откликом электроники и окончанием прокачки газовой смеси через каскад АЛ проходило некоторое время. Следовательно потери могут появляться на этапе окончания пробоотбора на каскад.

### Заключение

Проведено сравнение методов концентрирования проб газозвушной смеси применительно к контролю выбросов ПРУ на предмет состава и количеств выбрасываемых ИРГ.

В пробах, полученных методом концентрирования под давлением, с наименьшей эффективностью идентифицируются <sup>85m</sup>Kr, <sup>87</sup>Kr, <sup>88</sup>Kr, <sup>138</sup>Xe, что обусловлено низким содержанием этих радионуклидов в выбрасываемой газовой смеси.

Активность ИРГ, измеряемая в пяти АЛ, в среднем в 3 – 9 раз, в зависимости от радионуклида, больше активности, измеряемой в сосуде Маринелли с закачанной в него газозвушной смесью при давлении 0,7 МПа.

Рассчитанные для двух исследуемых методов, объемные активности ИРГ показывают, что результаты, полученные при расчете, показывают в среднем меньшую на 31% рассчитанную объемную активность при использовании

криогенного метода концентрирования. Это может быть объяснено потерями полезного объема прокачиваемой газовой смеси на этапе отсоединения азотных ловушек и их герметизации перед измерением и на этапе окончания пробоотбора на каскад.

Метод концентрирования под давлением при использовании рабочего давления газовой смеси 0,7 МПа имеет в сравнении с криогенным методом меньший коэффициент концентрирования, однако коэффициент может быть увеличен путем повышения рабочего давления в сосуде. Кроме того, метод концентрирования под давлением лишен проблем с потерей полезного объема исследуемой газовой среды.

### *Библиографический список*

1. Determination of radionuclide composition of the Russian NPPs atmospheric releases and dose assessment to population / M. E. Vasyanovich, A. A. Ekidin, A. Vasilyev [et al.] // Journal Environmental Radioactivity. – 2019. – Vol. 208/209. – P. 106006.
2. Special monitoring results for determination of radionuclide composition of Russian NPP atmospheric releases / M. E. Vasyanovich, A. Vasilyev, A. A. Ekidin [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 51, Iss. 4. – P. 1176–1179.
3. Екидин А. А. Идентификация основных дозообразующих радионуклидов в выбросах АЭС / А. А. Екидин, М. В. Жуковский, М. Е. Васянович // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120, вып. 2. – С. 106–108.
4. Пыркова А. А. Поступление инертных радиоактивных газов в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС / А. А. Пыркова, А. А. Екидин, К. Л. Антонов // Физика. Технологии. Инновации : сб. материалов VI Междунар. молодеж. науч. конф., посвящ. 70-летию основания Физ.-техн. ин-та УрФУ. – Екатеринбург, 2019. – С. 279–287.
5. NPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact // IAEA Nuclear Energy Series NG-T-3.15. – Vienna, 2016. – Vol. 12/13. – P. 40–44.
6. Никитенко Е. И. Состав выбросов инертных радиоактивных газов, образующихся в процессе эксплуатации промышленной реакторной установки на ФГУП «ПО «Маяк» / Е. И. Никитенко, Е. Л. Мурашова // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2017. – Т. 2, вып. 18. – С. 90–97.
7. Пат. на изобретение 2714085 Рос. Федерация, МПК G01N 1/22. Способ измерения объемной активности инертных радиоактивных газов техногенного происхождения : № 2019111585 : заявл. 07.09.2018 : опубл. 11.02.2020 / Васянович М. Е., Екидин А. А. ; заявитель ООО «Агентство экол. безопасности «Альфа-Х91»». – 6 с., ил.