

СВС-ИММОБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ФРАКЦИИ An-Tc В МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Э.Е. Коновалов*, Т.О. Мишевец*, С.В. Юдинцев**, Б.С. Никонов**,
Ю.Д. Болтоев*, С.С. Шулепов*

* ГИЦ РФ-Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского, г. Обнинск

** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва



Исследованы металлотермические процессы синтеза металлокерамических матриц (керметов) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для иммобилизации Nd, Sm и Re – имитаторов актиноидов (An) и ^{99}Tc высокоактивных отходов (ВАО). В состав этих матриц входят минералоподобные образования со структурой граната или пироклора, фиксирующие неодим и самарий, и сплавы, фиксирующие рений. Они предназначены для долговременной изоляции ВАО от окружающей среды.

Ключевые слова: иммобилизация, высокоактивные отходы, актиноиды, технеций, рений, металлотермия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, минералоподобные новообразования.

Key words: immobilization, high-active waste, actinides, technetium, rhenium, metallothemy, self-propagating high-temperature synthesis, mineral-like phases.

В высокоактивных отходах, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), к наиболее экологически опасным радионуклидам относятся ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am и ^{99}Tc . Эти радионуклиды целесообразно выделять из ВАО в отдельные актиноидную и технециевую фракции ВАО для последующего включения в подходящие матричные материалы с целью изоляции от окружающей среды. В настоящее время изоляция ВАО от биосферы реализуется остекловыванием (в странах, придерживающихся концепции замкнутого ядерного топливного цикла – Франции, Англии, России). Однако существует общее мнение, состоящее в необходимости использования более долговечных матричных материалов, например, аналогов устойчивых минералов.

Возможность совместной иммобилизации технеция и актиноидов (An) в устойчивые синтетические минералоподобные матрицы (СММ) на основе кермета, включающего в себя минералоподобные и металлические материалы, обоснована и экспериментально показана в работах [1–4].

© Э.Е. Коновалов, Т.О. Мишевец, С.В. Юдинцев, Б.С. Никонов, Ю.Д. Болтоев, С.С. Шулепов, 2011

В технологии водного способа переработки ОЯТ получение жидких ВАО является первым переделом. Вторым переделом служит фракционирование жидких ВАО с получением, в частности, фракций Ап-РЗЭ и Тс. Третий передел может включать выделение из этой жидкой фракции Ап и РЗЭ (в этой фракции в составе РЗЭ доминируют легкие лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd, Sm), главным образом, стабильные изотопы неодима) в форме оксидов, а технеция – в форме устойчивого пертехнетата калия (KTCO₄). Для реализации третьего передела разрабатывается метод сверхстехиометрической сорбции [5], при котором Ап, РЗЭ и Тс фиксируются на сорбентах. Эти сорбенты в дальнейшем могут также участвовать в образовании СММ.

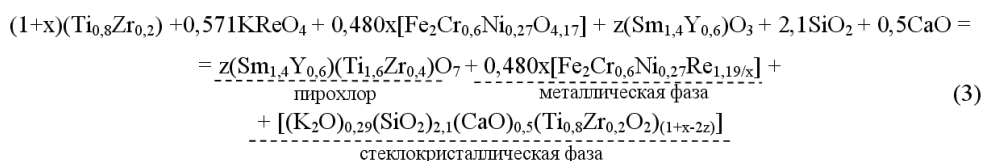
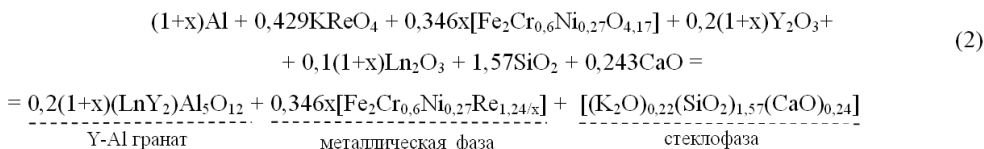
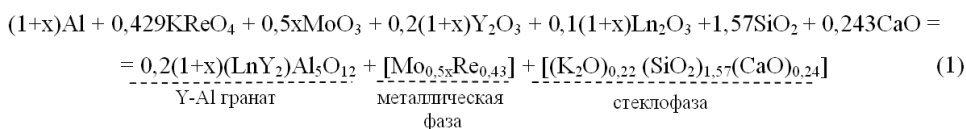
Полученный сухой концентрат включают в состав исходной порошкообразной смеси для высокотемпературного синтеза СММ, фиксирующих радионуклиды ВАО. Этот четвертый передел является наиболее ответственным в проблеме изоляции ВАО от биосферы и имеет цель синтеза устойчивых долговечных СММ, в структуру которых изоморфно внедряют радионуклиды ВАО. Для осуществления этих высокотемпературных химических превращений авторы рекомендуют использовать металлотермические процессы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отличающиеся энергосбережением и другими высокими технико-экономическими показателями, включая простоту технических решений [6, 7].

Для исследования иммобилизации актиноидов в настоящей работе использованы их имитаторы – легкие лантаноиды в оксидной форме (Ln₂O₃) – Nd₂O₃, Sm₂O₃. Для имитации технеция был взят его ближайший химический аналог Re в виде перрената калия (KReO₄) – наиболее удобной формы извлечения из жидких ВАО.

При формировании СВС-шихты в качестве горючего материала использовались порошки Al и Ti, а в качестве окислителя – MoO₃, смесь оксидов Fe₂O₃, Cr₂O₃ и NiO. Перренат калия одновременно служил и источником Re, и окислителем. Оксиды-окислители, кроме участия в энергообразовании, поставляют в СВС-продукт металлические компоненты, в которых растворяется и фиксируется рений (и технеций).

При использовании в качестве горючего Al для иммобилизации имитаторов актиноидов синтезирована фаза со структурой Y-Al граната с использованием восстановителя Ti – фазы со структурой пирохлора. Иммобилизация Re осуществлялась его растворением в молибдене или в сплаве Fe-Cr-Ni состава нержавеющей стали с последующей кристаллизацией сплава.

Химические уравнения металлотермических реакций в режиме СВС иллюстрируют вероятный характер взаимодействия компонентов шихты в СВС-процессах:



Продукты реакций (1)–(3), указанные в правой части, формируют СММ – матричные композиты в форме кермета. В этих образованиях инкорпорированы имитаторы радионуклидов ВАО: Sm и Nd в Y-Al гранате и в пирохлоре, а Re – в металлических сплавах на основе Mo и сплава Fe-Cr-Ni. При формировании СВС-шихты подбирали такое сочетание энергообразующих компонентов, которое, обеспечивая разогрев реакционной массы до температур фазообразования, способствовало бы протеканию реакций в безопасном режиме с точки зрения их интенсивности. Такой режим устанавливали экспериментально путем определения оптимальной величины значения «х». На рисунке 1 показано лабораторное устройство для проведения СВС-процесса в графитовом тигле с графитовой крышкой. Реакционное пространство было теплоизолировано шамотом. Инициирование процесса твердофазного горения осуществлялось электроподжигом. При массе СВС-шихты около 70–75 г продолжительность процесса горения составляла около одной минуты в относительно мягком режиме с незначительным выделением дыма из под графитовой крышки. Максимальная температура в волне горения – 2000–2500°C.

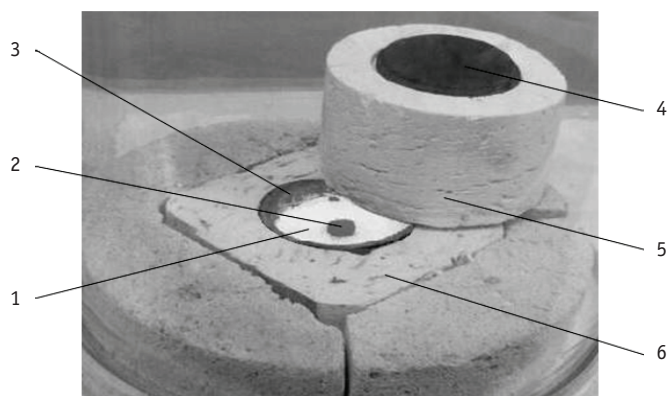


Рис. 1. Лабораторное устройство для проведения СВС-процесса: 1 – СВС-шихта; 2 – иницирующая смесь порошков Al и Mg; 3 – тигель графитовый; 4 – крышка графитовая; 5 – крышка теплоизоляционная; 6 – обечайка из шамотного кирпича

Синтезированный СВС-продукт (СММ) (рис. 2) включал в себя металлическую фазу, допированную рением, минералоподобную фазу, допированную Ln_2O_3 , и стеклофазу, фиксирующую калий, образовавшийся при восстановлении KReO_4 . При



Рис. 2. СВС-продукт (диаметр 55 мм, толщина 7 мм)

отсутствии силового компактирования (прессования вслед за горением или центрифугирования во время горения) полученный СММ имел некоторое количество раковин. Экспериментально определенная удельная поверхность этого полученного без компактирования материала составляла 20 м²/г.

Идентификация фаз синтезированных новообразований выполнена с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ/ЭДС). Результаты исследований образцов, полученных в соответствии с реакциями (1) и (2), подробно описаны в [1–3]. Ниже приводятся результаты изучения матрицы на основе пирохлора, полученной по реакции (3). Эти данные являются продолжением исследований, начатых в работе [4].

По данным РФА, в керамической части образца СММ доминирует пирохлор (рис. 3), имеются также слабые рефлексы от дополнительных фаз. На изображениях в электронном микроскопе помимо зерен пирохлора с квадратными сечениями (рис. 4) наблюдаются еще две фазы. Фаза-I представлена удлиненными зернами. Как и пирохлор, она аккумулирует самарий (табл. 1), но в отличие от пирохлора в ней содержится кремний. Фаза-II находится в небольшом количестве, она состоит из титана, калия и хрома, самарий в ней не обнаружен. На кристаллические фазы приходится до 90% самария, остальное его количество заключено в стекле. Ни в одной из этих фаз, включая стекло, не найден рений. Очевидно, что этот элемент восстанавливается в процессе СВС до металла и концентрируется в металлических включениях размером от десятков микрон (рис. 4) до 1–3 мм. Эти включения состоят из двух фаз сплава контрастного состава (рис. 4, табл. 2). Основными их элементами являются рений и железо, в подчиненном количестве имеются также никель и хром. Содержание Re в светлой фазе сплава приближается к 70 мас.%, а в более темной фазе его количество примерно в 1,5 раза ниже.

Для оценки эффективности иммобилизации актиноидов с использованием реакции (1) был получен СММ на основе Y-Al граната, содержащий ²⁴¹Am в количестве ~8·10⁷ Бк/г, и определена скорость выщелачивания радионуклида в воду в соответствии с ГОСТ Р 25126-2003. Последняя после шести суток испытаний оставалась практически постоянной и соответствовала величине ~ 10⁻⁶ г/м²·сут. Можно считать, что после шести суток выход ²⁴¹Am в воду определяется растворением матричного материала, а не избирательным выщелачиванием америгция. Эти данные свидетельствуют о прочной фиксации ²⁴¹Am в структуре Y-Al граната – фазы, имеющей наибольшее содержание в СММ [8].

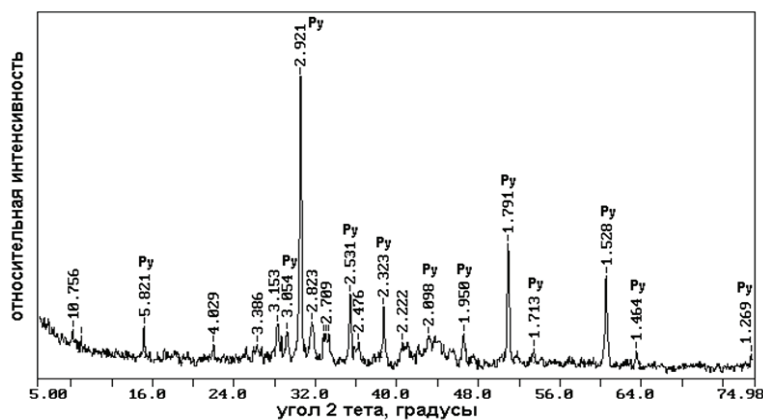


Рис. 3. Рентгенограмма керамической составляющей образца, синтезированного по реакции (3). Pu – пирохлор

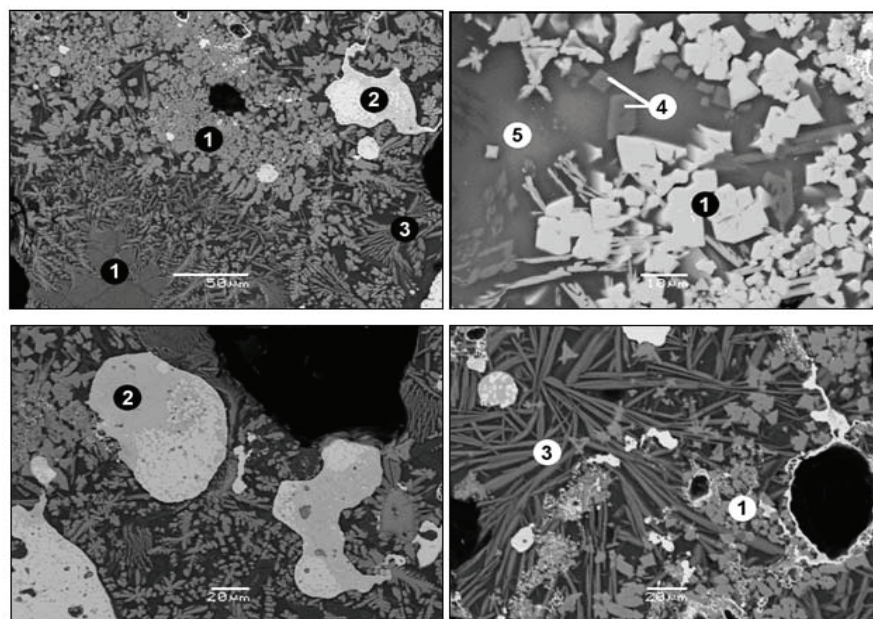


Рис. 4. СЭМ-изображения образца керметной матрицы: 1 – пирохлор; 2 – включения металлических сплавов; 3 – фаза-I; 4 – фаза-II; 5 – стекло; черное – поры

Таблица 1

Составы кристаллических фаз и стекла в образце СММ (данные СЭМ/ЭДС)

Оксид, мас.%	Пирохлор	Фаза-I	Фаза-II	Стекло
SiO ₂	Не обнаружен	19,1	Не обнаружен	41,8
K ₂ O	Не обнаружен	Не обнаружен	12,0	14,0
CaO	2,0	4,9	Не обнаружен	6,5
TiO ₂	40,3	29,1	76,7	23,1
Cr ₂ O ₃	0,5	2,6	11,3	Не обнаружен
FeO	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	2,4
Y ₂ O ₃	15,6	7,4	Не обнаружен	1,8
ZrO ₂	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	1,6
Sm ₂ O ₃	41,6	36,9	Не обнаружен	8,8

Таблица 2

Составы фаз сплава металлических включений (данные СЭМ/ЭДС)

Элемент	Темная фаза		Светлая фаза	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
Cr	5,3	8,0	6,2	12,7
Fe	44,5	64,6	23,1	44,2
Ni	5,9	8,1	2,1	3,8
Re	44,3	19,3	68,6	39,3

Рассмотренные в работе результаты лабораторных исследований по проблеме обезвреживания и изоляции от биосферы ВАО с использованием СВС-технологии свидетельствуют об очевидных достоинствах предлагаемого метода кондиционирования ВАО в части экологической безопасности, экономической эффективности и научной обоснованности этой ресурсосберегающей технологии. К несомненным преимуществам рассматриваемой технологии также относится простота технических решений для ее реализации применительно к ВАО в условиях «горячих» камер. Последнее, возможно, может иметь решающее значение при выборе экономически и экологически приемлемой технологии обращения с ВАО.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 09-05-13500-офи-ц).

Литература

1. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е. и др. Матрица для иммобилизации радиоактивного технеция // ДАН. – 2010. – Т. 431. – № 2. – С. 196-200.
2. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е. и др. Матрица для изоляции долгоживущих радионуклидов // ДАН. – 2010. – Т. 431. – № 4. – С. 490-496.
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Корнейко Ю.И. и др. Матрица для изоляции технеция и актиноидов // ДАН. – 2010. – Т. 434. – № 1. – С. 60-64.
4. Коновалов Э.Е., Мишевец Т.О., Шулепов С.С. и др. Иммобилизация технеция и актиноидов в металлокерамические матрицы в режиме СВС/Сб. докл. Межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)» (Обнинск, 20-22 октября 2010 г.). – Обнинск: ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ», 2010. – С. 333-337.
5. Нардова А.К., Корченкин К.К., Машкин А.Н. Способ отверждения растворов трансурановых элементов/Патент РФ №2095867. – 1997. – Бюл. №31, 10.11.97
6. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С. и др. Способ обезвреживания радиоактивных отходов переменного состава/Патент РФ №2065216. – 1996. – Приоритет от 18.03.94.
7. Глаговский Э.М., Куприн А.В., Коновалов Э.Е. и др. Способ иммобилизации высокоактивных отходов фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (варианты)/Патент РФ №2210824. – 2003. – Приоритет от 17.07.2001.
8. Нерозин Н.А., Коновалов Э.Е., Ластов А.И. и др. Изоляция от биосферы радионуклидов высокоактивных отходов инкорпорацией в Y-Alгранат в режиме СВС/Сб. докл. 7 Международной конференции по изотопам (7 МКИ), Москва, 4-8 сентября 2011 г. – в печати.

Поступила в редакцию 26.09.2011

gas processing, chemical industry, transport, nuclear power engineering, defense industry) is to detect leaks of combustible gases in the early stages. The system allowing one to detect small concentrations of combustible gases in air is capable of detecting an accident situation at an early stage. In the event of timely taken actions, such diagnostics can help prevent the accident situation or confine it in the early stages of its development.

Currently the systems based on capsular solid-electrolyte sensors are under development in the SSC RF-IPPE, which are capable of meeting these requirements.

The sensors monitor the oxygen content in gas including combustible impurities as well and provide the opportunity to make early detection of small concentrations of such impurities.

УДК 621.039.7

SHS-Immobilization of High-Level Waste of An-Tc Fraction into Ceramic-Metal Matrix Materials \ E.E. Konovalov, T.O. Mishevets, S.V. Yudinsev, B.S. Nikonov, Yu.D. Boltoev, S.S. Shulepov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 6 pages, 2 tables, 4 illustrations. – References, 8 titles.

The study has been performed into metallothermic processes of ceramic-metal (cermets) matrices synthesis for immobilization of Nd, Sm and Re simulating actinides (An) and ^{99}Tc of high-level waste (HLW) produced in the mode of self-propagating high-temperature synthesis. These matrices include mineral-like formations having the structure of garnet and pyrochlore fixing neodymium and samarium and alloys fixing rhenium. They are designed for long-term isolation of HLW from the environment.

УДК 621.039.7

Immobilization of Uranium Wastes into Glass-Crystal Matrix Using the Self-Propagating High Temperature Synthesis \ E.E. Konovalov, T.O. Mishevets, S.V. Yudinsev, B.S. Nikonov, Yu.D. Boltoev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 5 pages, 1 table, 3 illustrations. – References, 5 titles.

The study has been performed into the immobilization of uranium waste into glass-crystal matrix material using the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Waste reprocessing involved the use of sorbent based on heat-treated silica gel enriched with uranium from liquid waste. The structure of synthesized matrix materials has been investigated by X-ray fluorescence analysis and scanning electron microscopy.

УДК 631.438: 621.41

The Influence of Physico-Chemical Properties of Soils on the Bioavailability of ^{60}Co \ I.V. Kochetkov, V.S. Anisimov, I.A. Krikunov, M.V. Eremin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 8 pages, 3 tables. – References, 6 titles.

The role of physico-chemical parameters of soils in the accumulation of ^{60}Co by plants (barley) was defined. A method for scoring the buffering capacity of soils as for ^{60}Co contamination was proposed. It is based on dependence between the main physico-chemical soil properties and accumulation of the radionuclide in plants (barley). Soils are ranked according to the buffering capacity with respect to ^{60}Co .

УДК 621.039.586

Studies of Shutdown BN Reactor Cooling-Down Modes \ E.Yu. Anishev, V.S. Gorbunov, S.M. Dmitriev, S.L. Osipov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 6 pages, 5 illustrations. – References, 5 titles. Emergency cooling modes of shutdown reactor and conditions for coolant natural circulation development are considered.

УДК 621.039.58

Experimental Investigations of Heat Transfer for the Case with Steam Condensing from the Steam-Air Mixture on the Heat-Exchange Surface of the Containment Emergency Pressure Reduction System \ A.M. Bakhmetyev, M.A. Bolshukhin, A.M. Hizbullin, M.A. Kamnev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 8 pages, 1 table. – References, 13 titles.

Presented are experimental investigation results for heat transfer for a case with steam condensing from a steam-air mixture on an S-shaped heat-exchange surface of the containment emergency pressure reduction system. The investigations were conducted in the air mass concentration range of 0.270.7