

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Э.Е. Коновалов, В.С. Наумов, А.И. Ластов

ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского.

249033, Обнинск, Калужская обл., пл. Бондаренко, 1



Рассмотрены технологические операции кондиционирования содержащих просыпь высокоактивных отходов (ВАО) графита уран-графитовых реакторов. Переработка отходов включает в себя иммобилизацию радионуклидов ВАО в устойчивый карбидооксидный металлокерамический матричный материал с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Синтезируемый композит надежно изолирует радионуклиды ВАО от окружающей среды. Предлагаемая технология отличается высокими технико-экономическими показателями.

Ключевые слова: снятие с эксплуатации, графитовая кладка, продукты активации, продукты деления, трансурановые элементы, одностадийный процесс, Y-Al-гранат, корунд, карбид титана, скорость выщелачивания радионуклидов.

Снятие с эксплуатации уран-графитовых промышленных реакторов (ПУГР) и блоков АМБ первой очереди Белоярской АЭС сопряжено с образованием значительного количества радиоактивных отходов графита, часть которых относится к высокоактивным, требующим выполнения специальных мер безопасности при решении проблем долговременной изоляции от биосферы.

Отработавший реакторный графит составляет бо́льшую часть накопленных в мире твердых радиоактивных отходов, поэтому поиск способов его изоляции от биосферы является актуальной задачей.

Радиоактивность графитовой кладки снимаемого с эксплуатации реактора определяется продуктами активации графита и его примесей, а также элементами ядерного топлива и продуктами его деления, проникающими в графитовую кладку («просыпь») в результате нештатных событий, связанных с нарушением герметичности твэлов и разрушением ТВС, приводящим к образованию мелких частиц и фрагментов топлива, остающихся в графитовой кладке.

РАДИОНУКЛИДНЫЙ СОСТАВ ОТХОДОВ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Радионуклидный состав и уровни радиоактивного загрязнения графитовых кладок и втулок остановленных уран-графитовых реакторов рассмотрены в работах [1 – 9]. Среди активационных радионуклидов наибольший вклад в радиоактивность графита

© Э.Е. Коновалов, В.С. Наумов, А.И. Ластов, 2014

вносят ^{14}C , ^3H и ^{60}Co , равномерно распределенные по всей кладке графита. Их удельная активность по графиту составляет $10^8 - 10^9$ Бк/кг.

Места кладки вблизи аварийных участков содержат элементы ядерного топлива и продукты деления. Эти участки кладки обладают повышенной активностью, и при демонтаже из них формируют высокоактивные отходы графита (ВАО графита).

Среди продуктов деления наибольший вклад в радиоактивность этих участков графита вносят радионуклиды ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{147}Pm , ^{151}Sm и ^{154}Eu , а среди актиноидов – $^{238-240}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, ^{244}Cm . Вклад ^{244}Cm в суммарную активность трансурановых элементов в первые годы после остановки реактора достигает значений более 90%.

Наблюдается большая неравномерность распределения указанных радионуклидов по объему графитовой кладки с концентрированием их вблизи аварийных участков, но это не относится к $^{134,137}\text{Cs}$, который находят в участках кладки, далеких от аварийных районов. Такое поведение цезия объясняется хорошей растворимостью его соединений в воде, проникающей в кладку, и его летучестью при высоких температурах, достаточных для диссоциации оксида цезия и достижения высокой упругости его паров. Удельная активность ^{137}Cs на графите меняется в широких пределах (от 10^5 до 10^9 Бк/кг) в зависимости от продолжительности его облучения.

Участки графитовой кладки, находящиеся на удалении от аварийных мест, не содержащие просыпь, относятся, как правило, к среднеактивным отходам. Для их кондиционирования целесообразно использовать более простую технологию без трудоемких операций по переработке, ограничиваясь консервацией поверхностей графитовых блоков, их контейнеризацией и изоляцией от окружающей среды. Такие отходы графита в виде неразрушенных блоков и втулок, содержащие только продукты активации, являются химически устойчивым материалом, прочно удерживающим в своей решетке ^{14}C .

На долю входящего в биологическую цепочку радионуклида ^{14}C приходится до 95% общей активности графитовых кладок, поэтому при решении проблем обращения с ВАО графита необходимо особое внимание уделять экологической безопасности при работе с этим биологически значимым радионуклидом [10].

ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ВАО ГРАФИТА ПЕРЕРАБОТКОЙ В МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТРИЧНЫЙ МАТЕРИАЛ В РЕЖИМЕ СВС

Главной задачей кондиционирования ВАО графита, содержащих просыпь, является надежная изоляция от окружающей среды присутствующих в этих отходах радионуклидов ^{235}U , $^{238-240}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, ^{244}Cm , ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{14}C иммобилизацией в структуры долговечных матричных соединений, пригодных для экологически безопасного захоронения. Это условие является определяющим при выборе наиболее эффективного способа и технологии переработки ВАО графита.

Известные предложения по кондиционированию ВАО графита [6, 13] отличаются следующими общими основными недостатками, затрудняющими промышленную реализацию этих технологий:

- образованием химически подвижного в природе $^{14}\text{CO}_2$ при отделении графита от актиноидов просыпи газофазным или иным окислением углерода с вовлечением $^{14}\text{CO}_2$ в естественный углеродный цикл биосферы;

- многостадийностью процесса переработки ВАО графита в связи с образованием вторичных высокоактивных отходов, требующих разработки дополнительных технологических процессов их обезвреживания.

К вторичным отходам относятся образующиеся отходящие газы и аэрозоли, содержащие $^{14}\text{CO}_2$, а также конденсированные продукты окисления просыпи, содер-

жащие радионуклиды. Рекомендуемые способы иммобилизации этих отходов переводом $^{14}\text{CO}_2$ в карбонаты и иммобилизацией просыпи остекловыванием малоэффективны и трудоемки. Для решения проблемы в целом необходимы дополнительные разработки новых технологий.

Предлагаемый в работе способ кондиционирования ВАО графита с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11, 12] является альтернативным способом, предложенному в [13], применительно к кондиционированию ВАО графита блоков АМБ первой очереди БАЭС.

Процесс СВС относится к новым технологиям и отличается высокими технико-экономическими показателями. При этом процессе после инициирования, например, электроподжигом, протекают самопроизвольные химические превращения при кратковременном разогреве продуктов реакции (2 – 3 мин) до 2000 – 3000°C в волне горения, распространяющейся в исходной порошкообразной шихте. В состав шихты металлургического СВС входят энергообразующие компоненты: горючее – металлические порошки элементов с большим сродством к кислороду (Al, Ti) и окислители – богатые кислородом оксиды элементов с низким сродством к кислороду (Fe_2O_3 , MoO_3 , MnO_2 , CuO и др.).

Рассматриваемый способ кондиционирования ВАО графита в отличие от [6, 13] является одностадийным, в нем отсутствует образование вторичных отходов, также нуждающихся в кондиционировании. Процесс не требует энергообеспечения, т.к. протекает во внепечном режиме за счет выделения химической энергии при экзотермическом самоподдерживающемся твердофазном процессе. Высокая, но кратковременная температура в волне горения обеспечивает полноту превращения исходных компонентов в конечные продукты. Развивающаяся в зоне реакции температура возникает за счет собственных энергетических возможностей исходной системы без использования нагревательных устройств. Это существенно упрощает и удешевляет технологию и практически сводит к нулю расходы электроэнергии.

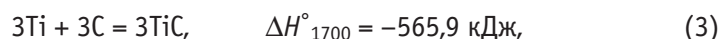
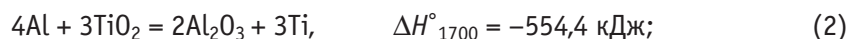
В предлагаемой технологии обезвреживания ВАО графита отсутствует образование $^{14}\text{CO}_2$, весь углерод графита изолируется от биосферы образованием устойчивого карбида (Ti^{14}C).

Исходным материалом для переработки ВАО графита служит гомогенная смесь, получаемая после сбора и помола аварийных участков кладки, содержащих фрагменты топлива и продукты деления. Получение гомогенной исходной смеси (СВС-шихты) и ее мониторинг являются необходимым условием реализации химико-технологического процесса переработки ВАО графита, его моделирования и необходимости расчета оптимального состава рецептуры.

В основе переработки ВАО графита в режиме СВС лежит твердофазный самоподдерживающийся процесс [11, 12]



включающий в себя две последовательные экзотермические реакции



где С – углерод ВАО графита; Al и TiO_2 – энерго- и структурообразующие химические реагенты, вносимые в ВАО графит для их переработки; ΔH – изменение энтальпии процесса.

Находящийся в отходах ^{14}C образует устойчивый карбид титана, изолирующий радионуклид от биосферы. Для изоляции от биосферы актиноидов просыпи, присутствующих в ВАО графите в форме оксидов, используется их иммобилизация в устойчивые матричные материалы. В качестве такого материала предлагается

применить Y-Al-гранат, который считается одним из перспективных для иммобилизации актиноидов, особенно младших трехвалентных Am, Cm и их кристаллохимических аналогов Sm и Nd, используемых в исследованиях в качестве имитаторов актиноидов. Для этого в СВС-шихту вносят необходимое количество оксида Y_2O_3 , который вступая во взаимодействие с оксидом алюминия, получаемого по реакции (1), образует Y-Al-гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), изоморфно включающий в свою структуру уран, другие актиноиды (An), легкие лантаноиды (Ln), ^{95}Zr и ^{90}Sr , образуя $(Y, U, Ca, Sr, An, Zr, Ln...)_3Al_5O_{12}$.

В состав СВС-шихты включают также оксид кальция для компенсации положительного заряда решетки граната при внедрении четырехвалентных катионов An^{4+} , в основном, урана – ядерного топлива и циркония.

Общее выражение химической реакции СВС-процесса в волне горения может быть представлено уравнением, с помощью которого рассчитывается рецептура формирования СВС-шихты.

$$3C + \left(4 + \frac{2ym}{3}\right)Al + 3TiO_2 + xY_2O_3 + \frac{2xz}{3-2z}UO_2 + \frac{2xz}{3-2z}CaO + yMe_nO_m = \\ = 3TiC + \left(\frac{6-4z-5x}{3-2z} + \frac{ym}{3}\right)Al_2O_3 + \frac{2x}{3-2z}(Y_{3-2z}U_zCa_z)Al_5O_{12} + ynMe. \quad (4)$$

Включенный в уравнение оксид урана является основным компонентом просыпи и имитатором оксидов актиноидов.

В отличие от СВС-процесса, соответствующего химической реакции (1), процесс (4) содержит компоненты, практически не участвующие в энергообразовании, а наоборот, являющиеся разбавителями в СВС-шихте (Y_2O_3 , UO_2 , CaO). Поэтому в некоторых случаях при необходимости поддержания самопроизвольного СВС-процесса в шихту вносят небольшое дополнительное количество элемента-горючего (Al) и окислителя – оксида металла (Me_nO_m) с низким сродством к кислороду (CuO , MnO_2 , NiO и др.). При этом образующаяся металлическая фаза одновременно улучшает теплофизические и механические свойства целевого продукта.

Значения переменных стехиометрических коэффициентов x и y в уравнении (4) определяются экспериментально и зависят от составов ВАО графита и СВС-шихты, а также от условий проведения процесса.

Количество Y_2O_3 , вносимое в СВС-шихту для формирования в композите Y-Al-граната, зависит от содержания актиноидов (An) и некоторых продуктов деления, входящих в ВАО- графита.

Таблица 1

Расчетный состав композита при различных содержаниях просыпи в ВАО графита при $y = 0$ и $z = 1$

x	Содержание просыпи в ВАО графита, масс. %	Содержание компонентов в матричном СВС-продукте, масс. %		
		TiC	Y-Al-гранат	Корунд
0,001	1,47	46,73	0,36	52,91
0,005	7,01	46,31	1,79	51,92
0,01	13,08	45,79	3,54	50,68
0,03	31,03	43,83	10,16	46,02
0,05	42,84	42,03	16,23	41,75

В таблице 1 приведены расчетные данные состава целевого продукта – матричного композита в соответствии с уравнением (4) СВС-процесса. Три химически ус-

тойчивые фазы этого композита включают в себя карбид титана, в котором иммобилизован ^{14}C , Y-Al-гранат, в структуру которого входят An^{3+} , An^{4+} , Sr, Zr, PЗЭ, и структурообразующий Al_2O_3 в форме корунда.

Процесс твердофазного горения и качество целевого продукта зависят также от усилий подпрессовки порошкообразной шихты. После подпрессовки шихту помещают в химический реактор и инициируют СВС-процесс электроподжигом на воздухе небольшого количества смеси порошков Al и Mg. В лабораторных исследованиях при работе с массой шихты 80 – 120 г СВС-процесс длится 2 – 3 мин.

Важным показателем качества целевого продукта является его компактность, плотность. Компактирование СВС-продукта (матричного материала) необходимо, главным образом, для уменьшения его свободной поверхности, что снижает скорость выщелачивания радионуклидов из матрицы в случае ее контакта с природными водными средами в результате тектонических, сейсмических и других аномалий в районе захоронения отходов.

Рассматриваются два варианта осуществления процесса переработки ВАО графита в режиме СВС: горение предварительно подпрессованной СВС-шихты и силовое СВС-компактирование, когда вслед за прохождением волны горения производят прессование неостывших продуктов реакции.

Во втором варианте обеспечивается получение более компактного и механически прочного керамикоподобного продукта с плотностью до $\sim 4,5 \text{ г/см}^3$. Однако этот вариант технически более сложен, что при работе с высокоактивным материалом может иметь решающее значение в выборе способа переработки отходов. В первом варианте, более простом в осуществлении, образуется продукт, имеющий поры и удельную поверхность $1 - 3 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность такого материала изменяется в пределах $2,3 - 2,6 \text{ г/см}^3$. Этот вариант был использован в настоящей работе.

Промышленную переработку ВАО графита в режиме СВС рекомендуется проводить в герметичном химическом реакторе, исключающим унос аэрозолей, что существенно упрощает технологию переработки ВАО графита. СВС- процесс легко управляем. Изменяя условия горения и состав шихты, можно регулировать химический состав получаемых матричных материалов.

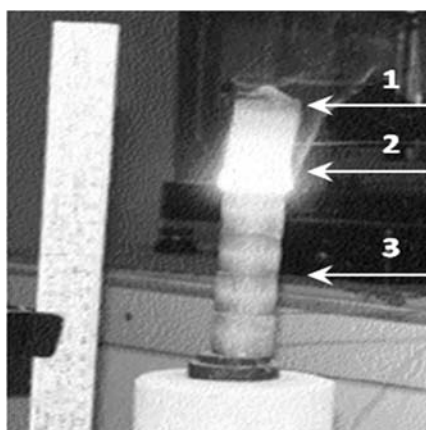


Рис. 1. Самоподдерживающееся твердофазное горение в режиме СВС модельных ВАО графита в форме цилиндрических образцов, полученных подпрессовкой шихты: 1 – продукт реакции; 2 – волна горения; 3 – исходный продукт (подпрессованная шихта)

На примере переработки модельных ВАО графита на воздухе на рис. 1 показан эпизод прохождения волны горения через подпрессованную при 50 МПа шихту, содержащую ~ 7 масс. % смеси имитаторов просыпи – UO_2 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 и CaO .

Основным недостатком предлагаемого метода изоляции ВАО графита от биосферы является увеличение массы и объема отходов, так как иммобилизация ^{14}C и радионуклидов просыпи требует использования необходимых реагентов для формирования устойчивой карбидооксидной матрицы.

УНОС ^{137}Cs ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МОДЕЛЬНЫХ ВАО ГРАФИТА В РЕЖИМЕ СВС

Представляет интерес поведение при СВС-процессе летучего радионуклида ^{137}Cs . Для этого в СВС-шихту вносили раствор нитрата цезия и термически обрабатывали ее для удаления воды и разложения нитрата. При проведении СВС-процесса проводили оценку доли уноса ^{137}Cs из обрабатываемого материала (табл. 2).

Таблица 2
Унос ^{137}Cs при переработке модельных ВАО графита в режиме СВС

№ опыта	1	2	3	4
Активность ^{137}Cs в СВС-шихте, Бк	$3,3 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$
Активность ^{137}Cs в СВС-продукте, Бк	$2,9 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$
Доля унесенного ^{137}Cs	0,12	0,18	0,20	0,20

Из таблицы видно, что в результате кратковременного СВС-процесса при очень высокой температуре в волне горения происходит потеря примерно от 10 до 20 % активности летучего цезия. Для исключения уноса летучих компонентов из зоны реакции химический реактор целесообразно герметизировать при проведении СВС-процесса. Последнее существенно упрощает технологию в части сведения к минимуму образования отходящих газов с радиоактивными аэрозолями.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СВС-ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ МОДЕЛЬНЫХ ВАО ГРАФИТА

Рентгенофазовый анализ СВС-продукта переработки модельного ВАО графита (выполнен специалистами ИГЕМ РАН) показал, что в состав карбидооксидного композита (матрицы) входят все приведенные в уравнении (4) (при $y = 0$) фазы: гранат, корунд и карбид титана (рис. 2). Самостоятельные фазы оксидов-имитаторов просыпи не образуются, так как они входят в структуру Y-Al-граната.

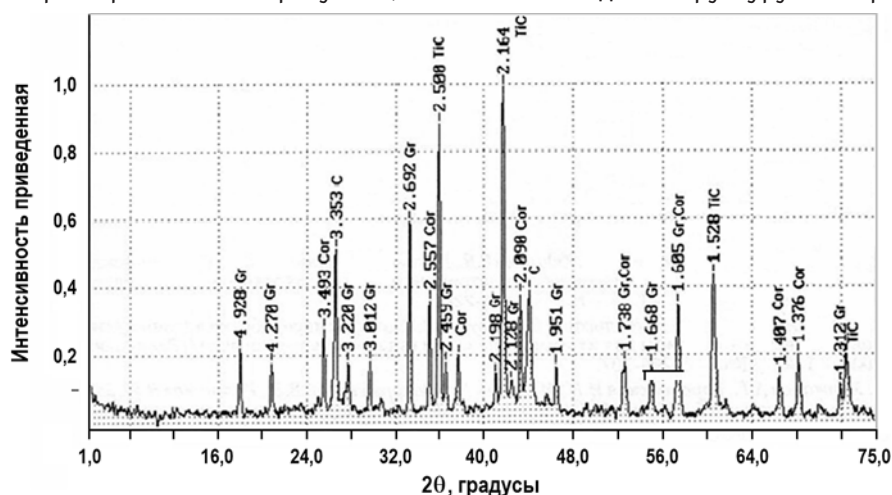


Рис. 2. Дифрактограмма продукта переработки модельных ВАО графита: Gr – гранат; TiC – карбид титана; Cor – корунд; C – графит

ВОДОУСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МОДЕЛЬНЫХ ВАО ГРАФИТА

Прочность фиксации радионуклидов в матрице характеризуется значениями скоростей выщелачивания радионуклидов в воду (R , г/см²·сут). Скорость выщелачивания радионуклидов определялась в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 и вычислялась по формуле

$$R_n^i = a_n^i / (A_0^i \cdot S \cdot t_n),$$

где a_n^i – активность радионуклида, выщелаченного за данный период времени, Бк; A_0^i – удельная активность в исходном образце, Бк/г; S – площадь открытой геометрической поверхности образца, см²; t_n – продолжительность n -го периода выщелачивания, сут.

Цезий вносили в СВС-шихту с азотно-кислым раствором с последующей термической обработкой шихты, уран – в виде порошка диоксида.

Для увеличения открытой поверхности исследуемый продукт переработки модельных ВАО графита – карбидоксидный композит подвергался дроблению и ситовому анализу. Удельную поверхность фракций измеряли методом низкотемпературной газовой адсорбции. Среднее значение удельной поверхности различных фракций продукта переработки равнялось 1,83 м²/г.

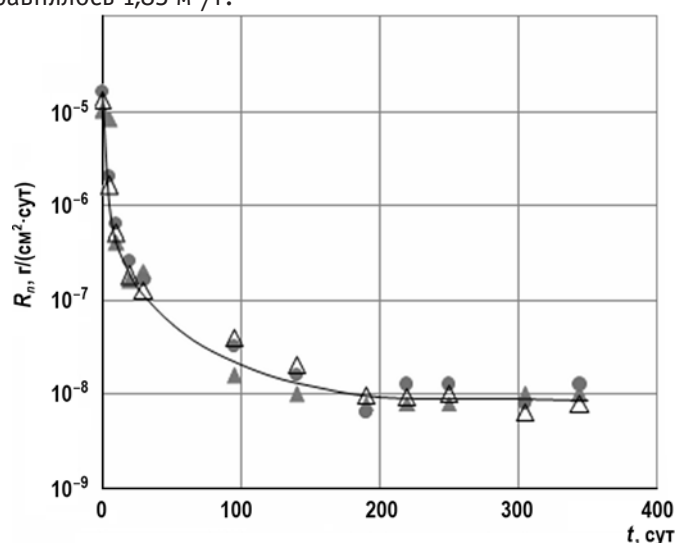


Рис. 3. Скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из трех образцов карбидоксидного композита

Таблица 3

Скорость выщелачивания ^{238,235}U из карбидоксидного композита

t, сут	R _n , г/(см ² ·сут)			
	Образец 14	Образец 15	Образец 16	Образец 17
1	5·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁷
4	< 2·10 ⁻⁷	< 4·10 ⁻⁷	< 4·10 ⁻⁷	< 2·10 ⁻⁷
170	< 1·10 ⁻⁸	< 2·10 ⁻⁸	< 2·10 ⁻⁸	< 1·10 ⁻⁸

На рисунке 3 и в таблице 3 приведены результаты определений R ¹³⁷Cs и ^{238,235}U из матрицы в дистиллированную воду при комнатной температуре. Из полученных данных видно, что иммобилизация цезия и урана в карбидоксидную матрицу эффективно изолирует эти радионуклиды от биосферы в соответствии с нормативными показателями НП-019-2000 (¹³⁷Cs – 10⁻⁵–10⁻⁶ г/см²·сут; An – 10⁻⁷ г/см²·сут).

Прочная фиксация урана в матрице связана с его изоморфным внедрением в структуру устойчивого граната, тогда как прочная фиксация ¹³⁷Cs – с возможным образованием устойчивого графитида C_nCs (поглощенная энергия Гиббса $\Delta G^\circ_{1000} = -45,41$ и $-97,75$ кДж/мол. Cs при $n = 8$ и 60) в результате взаимодействия графита с цезием, образующимся в высокотемпературной волне горения при диссоциации Cs₂O, присутствующего в шихте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена технологическая операция кондиционирования высокоактивных отходов графита уран-графитовых реакторов с иммобилизацией трансурановых элементов, продуктов деления и радионуклида ^{14}C в устойчивый карбидооксидный композит. В состав композита (консервирующей матрицы) входят иттрий-алюминиевый гранат, карбид титана и корунд. В структуру граната изоморфно фиксированы оксиды актиноидов и элементов-продуктов деления, в структуру карбида титана – ^{14}C .

Технология переработки отходов основана на дроблении материала, добавлении энерго- и структурообразующих компонентов и твердофазном металлотермическом горении шихты в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Синтезируемый композит (матрица) надежно изолирует радионуклиды просыпи от биосферы, о чем свидетельствуют низкие величины скоростей выщелачивания из матрицы ^{238}U и ^{137}Cs .

Основные преимущества предлагаемой технологии:

- энергосбережение, кратковременный внепечной режим за счет внутренней химической энергии экзотермического процесса;
- одностадийность процесса, отсутствие вторичных радиоактивных отходов, требующих дополнительной переработки;
- высокая водоустойчивость карбооксидной матрицы;
- кратковременность высокотемпературных процессов (2 – 3 мин, $> 2000^\circ\text{C}$), обеспечивающих полноту химических превращений;
- простота технологического оборудования, включая химический реактор с герметизацией зоны реакции.

Результаты проведенных лабораторных исследований рекомендуется использовать при разработке опытного промышленного оборудования по переработке и обезвреживанию ВАО графита.

Литература

1. Буланенко В.И., Фролов В.В. Радиационные характеристики остатков топлива в кладках снятых с эксплуатации уран-графитовых реакторов // Атомная энергия. – 1995. – Т.78. – Вып.6. – С.396-400.
2. Багаев В.Д., Баранов И.И., Кабанов Ю.И. и др. Снятие с эксплуатации промышленных реакторов сибирского химического комбината // Атомная энергия. – 1996. – Т.80. – Вып.2. – С.71-73.
3. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н. и др. Содержание ^{60}Co в отработавшем графите кладок промышленных реакторов сибирского химического комбината // Атомная энергия, – 1999. – Т.86. – Вып.3. – С.183-188.
4. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н. и др. Экспериментальное изучение радиоактивного загрязнения графитовых кладок промышленных реакторов Сибирского промышленного комбината // Атомная энергия. 2002. Т.92. Вып.6. С.477-485.
5. Корнев С.В., Левунин С.Л., Пряничников А.Г. и др. Исследования радиационных характеристик образцов графита выводимых из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов // Труды IV Российской конференции по радиохимии. Озерск. – 2003. – С.124-125.
6. Бушуев А.В., Алеева Т.Б., Петрова Е.В. и др. Возможность утилизации отработавших графитовых втулок реакторов сибирского химического комбината путем сжигания // Атомная энергия. – 2003. – Т.94. – Вып.2. С.130-138.
7. Шидловский В.В., Мещеряков В.Н., Цыганов А.А. и др. Проблемы обращения с реакторным графитом остановленных промышленных уран-графитовых реакторов СХК // Труды VII международной конференции по безопасности ядерных технологий. Обращение с радиоактивными отходами. Санкт-Петербург, 27 сентября – 1 октября, 2004. – С.480-485.
8. Бушуев А.В., Петрова Е.В., Кожин А.Ф. и др. Исследования радиоактивного загрязнения образцов графита из реакторов АМ // Атомная энергия. 2006. Т.101. Вып.5. С.356-364.
9. Гирке Н.А., Бушуев А.В., Кожин А.Ф. ^{14}C в отработавшем графите уран-графитовых реакторов сибирского химического комбината // Атомная энергия. – 2012. – Т.112. – Вып.1. С.51-53.
10. Василенко И.Я., Осипов В.А., Рублевский В.П. Радиоактивный углерод // Природа, 1992, №12. С.59-65.
11. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С., Загоржевский В.В., Коновалов Э.Е., Лисица Ф.Д., Старков О.В., Мышковский М.П. Способ переработки твердых высокоактивных гра-

фитсодержащих отходов // Патент РФ №2065220. Зарег. в гос. реестре изобрет. 10.08.96.

12. Коновалов Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П. и др. Переработка реакторного высокоактивного графита в устойчивые карбидооксидные материалы самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Атомная энергия. – 1998. – Т.84. – Вып.3. – С.239-242.

13. Роменков А.А., Туктаров М.А., Пышкин В.П. Беспламенное сжигание РАО в расплаве солей // Безопасность окружающей среды. – 2008. – № 3. – С.44-47.

Поступила в редакцию 11.02.2014 г.

Авторы

Наумов Валерий Сергеевич, старший научный сотрудник, канд. хим. наук

E-mail: vnaumov@ippe.ru

Коновалов Эдуард Евгеньевич, старший научный сотрудник, канд. хим. наук

E-mail: vnaumov@ippe.ru

Ластов Александр Иванович, ведущий инженер-исследователь,

E-mail: vnaumov@ippe.ru

UDC 621.039.7'661.666

CONDITIONING OF HIGH LEVEL REACTOR CORE GRAPHITE WASTE USING SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

Konovalov E.E., Naumov V.S., Lastov A.I.

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering. 1, Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

The decommissioning of uranium-graphite commercial reactor is associated with formation of considerable quantities of radioactive graphite wastes, part of them being of high level class and requiring special safety measures in their long-term isolation from the biosphere. The radioactivity of graphite stacking of the reactor under decommissioning is determined by the products of graphite and its impurities activation, as well as the nuclear fuel elements and fission products penetrating the graphite stacking ("spill") as a result of abnormal situations and events associated with a broken tightness of fuel element and destruction of fuel assembly. The principal radionuclides resulting in graphite activation are ^{14}C , ^3H , and ^{60}Co uniformly distributed over the entire graphite stack. Their specific activity in terms of graphite amounts to $10^8 - 10^9$ Bq/kg. Among the fission products, the largest contribution to the radioactivity is from such radionuclides as ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{147}Pm , ^{151}Sm , and ^{154}Eu and actinides such as $^{238-240}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, ^{244}Cm . The contribution of the latter to the total activity of transuranium elements in the first years after the reactor is shut down achieves the values exceeding 90%. The specific activity of ^{137}Cs in graphite varies in a wide range from 10^5 to 10^9 Bq/kg depending on the duration of fuel irradiation.

The method of conditioning the HLW of graphite using self-propagating high temperature synthesis proposed in this work (SHT) is an alternative to the methods suggested earlier. The method for conditioning the graphite HLW discussed is a one-stage method, it excludes the formation of secondary wastes, which would also need conditioning. The process does not need energy supply because it develops as out-furnace, owing to the chemical energy release in an exoenergetic self-sustained solid state process.

Actinides of the spill present in the HLW in oxide form are immobilized into stable matrix materials, for example, into the Y-Al garnet, which is considered to be one of the promising materials for immobilization of minor actinides.

X-ray diffraction analysis of the SHT product of processing the model HLW of graphite has shown that the composition of carbide-oxide composite (matrix) predominantly includes phases of garnet, corundum, and titanium carbide. No independent phases of the spill simulators-oxides are formed because they participate in the structure of Y-Al garnet.

Thus, technological operation of conditioning of the high level wastes of graphite from uranium - graphite reactors with immobilization of transuranium elements, fission products of ^{14}C radionuclide in a stable carbide-oxide composite has been studied in this work. Oxides of actinides and elements – fission products are isomorphically fixed in the garnet structure, and ^{14}C is fixed in the structure of titanium carbide. The composite synthesized (matrix) reliably isolates the spill from the biosphere, this is proved by low values of leaching $^{238,235}\text{U}$ and ^{137}Cs from the matrix.

It is recommended to use the results of laboratory studies carried out for the development and designing the experimental industrial equipment for processing and rendering graphite HLW harmless. The technology proposed offers high technical and economic indexes.

Key words: decommissioning, graphite stacking, activation products, fission products, transuranium elements, one-stage process, Y-Al-garnet, corundum, titanium carbide, radionuclide leaching velocity.

REFERENCES

1. Bulanenko V.I., Frolov V.V. Radiation characteristics of fuel residuals in stacking of the shut-down uranium-graphite reactors. *Atomnaya energiya*. 1995, v.78, no. 6, pp.396-400 (in Russian).
2. Bagayev V.D., Baranov I.I., Kabanov Yu.I. et al. Decommissioning of commercial reactors at the Siberian Chemical Combine. *Atomnaya energiya*. 1996, v.80, no. 2, pp.71-73 (in Russian).
3. Bushuyev A.V., Verzilov Yu.M., Zubarev V.N. et al. ^{60}Co contents in spent stacking graphite in commercial reactors at the Siberian Chemical Combine. *Atomnaya energiya*. 1999, v. 86, no. 3, pp.183-188 (in Russian).
4. Bushuyev A.V., Verzilov Yu.M., Zubarev V.N. et al. Experimental studies of graphite stacking radioactive contamination in commercial reactors at the Siberian Chemical Combine. *Atomnaya energiya*. 2002, v. 92, no. 6, pp.477-485 (in Russian).
5. Korenyov S.V., Levunin S.L., Pryanichnikov A.G. et al. Research in radiation characteristics of graphite samples from the commercial uranium-graphite reactors under decommissioning. Transactions of the IV Russian Conference on Radiochemistry. Ozyorsk. 2003, pp.124-125 (in Russian).
6. Bushuyev A.V., Aleeva T.B., Petrova E.V. et al. Possible disposal of spent graphite sleeves from the Siberian Chemical Combine reactors by their incineration. *Atomnaya Energiya*. 2003, v. 94, no. 2, pp.130-138 (in Russian).
7. Shidlovsky V.V., Mescheryakov V.N., Tsyganov A.A. et al. The problems of reactor graphite management at the shut-down commercial uranium-graphite reactors of the Siberian Chemical Combine (SCC). Transactions of the VII International Conference on Nuclear Technology Safety. Radioactive Waste Management. St.Petersburg, September 27 – October 1, 2004, pp.480-485 (in Russian).
8. Bushuyev A.V., Petrova E.V., Kozhin A.F. et al. Research in radioactive contamination of AM reactor graphite samples. *Atomnaya energiya*. 2006, v. 101, no. 5, pp. 356-364 (in Russian).
9. Girke N.A., Bushuyev A.V., Kozhin A.F. ^{14}C in spent graphite of the commercial uranium-graphite reactors at the Siberian Chemical Combine. *Atomnaya energiya*. 2012, v.112, no. 1, pp.51-53 (in Russian).
10. Vasilenko I.Ya., Osipov V.A., Rublevsky V.P. Radioactive carbon. *Priroda*, 1992, no. 12, pp.59-65 (in Russian).
11. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Manokhin N.S., Zakorzhevsky V.V., Kononov E.E., Lisitsa F.D., Starkov O.V., Myshkovsky M.P. The way to reprocess solid high-level graphite-containing waste. RF Patent №2065220. Registered in the State Register of Inventions on 10.08.96 (in Russian).
12. Kononov E.E., Starkov O.V., Myshkovsky M.P. et al. Reprocessing of reactor high-level graphite into stable carbide-oxide materials by self-propagating high-temperature synthesis. *Atomnaya energiya*. 1998, v. 84, no. 3, pp. 239-242 (in Russian).
13. Romenkov A.A., Tuktarov M.A., Pyshkin V.P. Flameless incineration of radioactive waste in molten salt. *Bezopasnost' okruzhayushey sredy*. 2008, no. 3, pp.44-47 (in Russian).

Authors

Naumov Valerij Sergeevich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: vnaumov@ippe.ru

Kononov Eduard Evgen'evich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: vnaumov@ippe.ru

Lastov Alexandr Ivanovich, Leading Engineer-Researcher

E-mail: vnaumov@ippe.ru