

## О ФОРМЕ НАХОЖДЕНИЯ И ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ $^{14}\text{C}$ В ОБЛУЧЕННОМ ГРАФИТЕ УРАН-ГРАФИТОВЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

**Е.В. Беспала, А.О. Павлюк, В.С. Загуменнов, С.Г. Котляревский**

*АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов», 636000, Россия, г. Северск, ул. Автодорога 13, зд. 179а*



Рассмотрены вопросы, связанные с обращением с облученным графитом уран-графитовых ядерных реакторов. Показано, что выбор подходов, способов и средств обращения с облученным графитом определяется формой нахождения и энергией связи долгоживущего радионуклида  $^{14}\text{C}$  с кристаллической решеткой графита. Целью работы является определение возможных химических соединений, в которых может находиться  $^{14}\text{C}$ , и оценка прочности его фиксации в структуре облученного графита. Анализировались отечественный и зарубежный опыты по обращению с графитовыми радиоактивными отходами, проводились расчеты и эксперименты. Приведены сведения о каналах накопления  $^{14}\text{C}$  в структуре реакторного графита и показано, что наибольшее количество этого радионуклида образуется по ядерной реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ . При этом большая часть радиоактивного углерода образуется на ядрах  $^{14}\text{N}$ , который находится в необлученном графите в виде микропримесей и в составе газа, которым продували графитовую кладку в процессе эксплуатации реактора. Радионуклид  $^{14}\text{C}$ , образованный по ядерной реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ , локализован в приповерхностном слое графита (в приповерхностном слое пор) на глубине не более 50 нм. Проведен анализ возможных химических соединений, в которых может находиться радиоактивный углерод. Доказано, что форма нахождения определяется эксплуатационными особенностями конкретного графитового элемента в реакторе. Оценена энергия связи  $^{14}\text{C}$  в структуре облученного графита и рассчитана глубина его проникновения в структуру. Установлено, что селективное удаление этого радионуклида возможно только при повышенных температурах в слабоокислительной среде, что обусловлено энергией связи до 800 кДж/моль при хемосорбции  $^{14}\text{C}$  на поверхности графита и глубиной его залегания ~ 70 нм при ионной имплантации. Показано, что радиоактивный углерод, образованный по ядерной реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ , равномерно распределен по облученным графитовым элементам и обладает энергией связи ~477 кДж/моль. Его селективное извлечение возможно только при разрушении кристаллической решетки графита и организации процесса разделения изотопов. Полученные результаты позволяют рекомендовать наиболее эффективные способы обращения с облученным графитом при выводе из эксплуатации уран-графитовых реакторов.

**Ключевые слова:** уран-графитовый реактор, облученный графит, энергия связи, прочность фиксации, радионуклид, радиоуглерод, обработка, дезактивация.

© Е.В. Беспала, А.О. Павлюк, В.С. Загуменнов, С.Г. Котляревский, 2017

**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из самых распространенных в природе долгоживущих радиоактивных изотопов является  $^{14}\text{C}$ , который образуется и накапливается по различным независимым каналам под действием природных и техногенных факторов. К природным факторам прежде всего можно отнести взаимодействие нейтронного космического излучения с легкими ядрами. Интенсивность образования радиоактивных ядер  $^{14}\text{C}$  зависит от плотности потока нейтронов и оценивается в  $2,5 \text{ атом}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ . При этом наибольшее количество этого радионуклида генерируется на высоте 12 км над уровнем моря [1].

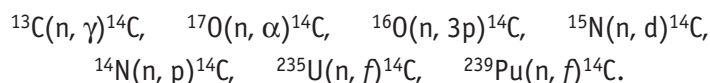
К техногенным факторам образования  $^{14}\text{C}$  относятся испытание ядерного оружия и функционирование предприятий ядерного топливного цикла. При этом последнее играет решающую роль в накоплении данного радионуклида. За время существования атомной энергетики в России и за рубежом накоплено порядка 250 000 тонн графитовых радиоактивных отходов (РАО). Масса облученного графита на один энергоблок составляет от 800 до 2500 т. При этом удельная активность  $^{14}\text{C}$  в облученном реакторном графите варьируется в диапазоне  $10^4 - 10^6 \text{ Бк/г}$ .

Класс графитовых РАО, образующихся при выводе из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов, определяется количеством (активностью) наиболее долгоживущего радионуклида  $^{14}\text{C}$ . Стоимость захоронения графитовых РАО напрямую зависит от класса РАО, следовательно, от содержания радиоактивного углерода. Поэтому снижение затрат на обращение с графитовыми РАО возможно при условии успешного решения задачи селективного удаления  $^{14}\text{C}$ .

Выбор подходов, способов и средств обращения с облученным графитом определяется, помимо всего прочего, формой нахождения и энергией связи  $^{14}\text{C}$ . Однако данный вопрос вызывает много споров как у российских [2, 3], так и у зарубежных [4] ученых. Связано это с различием удельной активности, условиями образования и характером распределения  $^{14}\text{C}$  в облученном графите, что обусловлено различием физико-химических свойств необлученного графита, параметрами эксплуатации ядерных реакторов и историей облучения. Целью работы является анализ возможных химических соединений, в которых может находиться  $^{14}\text{C}$ , и оценка прочности его фиксации в структуре облученного графита.

**КАНАЛЫ НАКОПЛЕНИЯ  $^{14}\text{C}$  В ОБЛУЧЕННОМ ГРАФИТЕ**

Наибольшее количество  $^{14}\text{C}$  образуется в активной зоне уран-графитовых ядерных реакторов типа ПУГР (промышленные уран-графитовые реакторы), РБМК, АМ, АМБ. При этом определяющими с точки зрения накопления  $^{14}\text{C}$  для этих типов реакторов являются особенности эксплуатации графитовой кладки. В целях предотвращения окисления и охлаждения графита внутренняя полость реактора продувалась особо чистым азотом или азотно-гелиевой смесью, циркулирующей по самостоятельному замкнутому контуру при давлении, близком к атмосферному. Кроме того возможно попадание азотосодержащего воздуха в систему продувки реактора за счет протечек из внешней среды, а также его присутствие в продувочной смеси за счет невозможности её полной очистки. Вследствие эксплуатационных особенностей количество независимых каналов накопления  $^{14}\text{C}$  в графитовых элементах уран-графитовых реакторов (УГР) различно. К основным ядерным реакциям, приводящим к образованию радиоактивного углерода, можно отнести следующие:



Образование  $^{14}\text{C}$  из стабильного изотопа  $^{13}\text{C}$  характерно для всех кладок УГР, однако доля  $^{14}\text{C}$ , образованного по этому каналу, незначительна. Во-первых, максимально

возможное количество этого радионуклида ограничено исходной концентрацией стабильного изотопа, которая в естественной смеси  $\sim 1,1\%$ . Во-вторых, сечение реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$  составляет порядка 0,9 мбарн, причем преимущественно происходит поглощение тепловых нейтронов. Это приводит к равномерному образованию  $^{14}\text{C}$  по графитовым элементам. Расчетное значение скорости его генерации по рассматриваемому каналу для реактора РБМК-1000 составляет  $1,4 \cdot 10^{10}$  Бк/сут на графитовую кладку [1]. После 43-х лет непрерывной эксплуатации такого реактора удельная активность  $^{14}\text{C}$ , образованного по каналу  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ , в графитовой кладке будет  $\sim 8 \cdot 10^4$  Бк/г.

Наибольшее количество  $^{14}\text{C}$  в реакторном графите образуется по реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  вследствие высокого сечения взаимодействия нейтронов с ядром  $^{14}\text{N}$  ( $\sigma = 1800$  мбарн). Такая ядерная реакция возможна, поскольку азот присутствует в необлученном графите в качестве микропримесей либо находится в газовой фазе продувочной смеси, которую использовали в процессе эксплуатации ядерного реактора. В первом случае микропримеси присутствуют в графите из-за невозможности полной очистки графитовых заготовок в процессе их производства. Несмотря на длительное прокаливание в специальных печах при температурах 2300 – 3000 °С и обработку в агрессивных средах (например, в хлоре или дифторхлорметане) [5] содержание азота в необлученном графите оценивается в 31 – 100 ppm [6]. Во втором случае  $^{14}\text{C}$  образуется из ядер азота, входящего в состав продувочного газа. Содержание радионуклида, накопленного по этой реакции, сложно поддается оценке и может изменяться в широком диапазоне 40 – 90% от общей активности образца облученного графита [3]. Связано это прежде всего с конструкционными особенностями, режимами эксплуатации и нейтронно-физическими параметрами отдельно взятого УГР.

Одним из каналов накопления  $^{14}\text{C}$  в активной зоне уран-графитового реактора являются реакции на ядрах кислорода  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}(n, 3p)^{14}\text{C}$ , для которых сечения взаимодействия нейтронов с ядром составляют 240 и 2,2 мбарн соответственно. Как правило, происходит активация кислорода, который может находиться в продувочном газе, теплоносителе и ядерном топливе (для реакторов типа РБМК, где используется керамическое топливо в виде двуокиси урана  $\text{UO}_2$ ). Кислород может присутствовать в реакторном графите в виде соединений с углеродом, попадающим в него при производстве.

При производстве ядерного графита в процессе графитации атомы углерода, имеющие на границе обрыва свободные связи, могут присоединять  $\text{O}_2$ , который полностью не удаляется при очистке.

Стоит упомянуть, что  $^{14}\text{C}$  может образовываться при тройном делении ядер  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , которые могут проникать в графитовую кладку при нарушении целостности оболочки топливного элемента из-за обезвоживания технологического канала и нарушения режима теплосъема. При этом на один акт деления  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  образуется примерно  $9,1 \cdot 10^{-7}$  и  $3,1 \cdot 10^{-7}$  ядер  $^{14}\text{C}$  соответственно [7]. Однако содержание радиоактивного углерода, накопленного по каналам  $^{235}\text{U}(n, f)^{14}\text{C}$ ,  $^{239}\text{Pu}(n, f)^{14}\text{C}$ , не превышает 0,01% от общей активности  $^{14}\text{C}$  в графитовом элементе.

Таким образом, основными каналами накопления радионуклида  $^{14}\text{C}$  в элементах графитовой кладки УГР являются ядерные реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ .

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ $^{14}\text{C}$ В ОБЛУЧЕННОМ ГРАФИТЕ**

Вопрос о форме нахождения долгоживущего радионуклида  $^{14}\text{C}$  в облученном графите является наиболее важным с точки зрения выбора способа обращения при выводе из эксплуатации УГР. Связано это с тем, что углерод может образовывать химическую связь практически со всеми элементами периодической системы. Более того, он входит в состав всех органических соединений, которые способны встраиваться в биологические цепочки и представлять опасность для человека.

Радионуклид  $^{14}\text{C}$ , образованный по реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ , вероятно, имеет прочную связь с другими атомами кристаллической решетки и практически не подвержен селективному выделению без разрушения целостности кристаллической структуры графита. Однако местонахождение  $^{14}\text{C}$  в решетке при реакции на ядрах стабильного изотопа  $^{13}\text{C}$  будет определяться энергией поглощенного нейтрона. Это связано с тем, что быстрые (повреждающие) нейтроны, энергия которых в среднем составляет 2 МэВ, способны смещать атомы из узлов кристаллической решетки за счет упругого взаимодействия [8]. При этом вероятность поглощения такого нейтрона ядром  $^{13}\text{C}$  с образованием ядра  $^{14}\text{C}$  очень мала из-за относительно небольшого сечения взаимодействия  $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$  барн. Исключение составляет резонансное поглощение, которое приводит к появлению  $^{14}\text{C}$  в узлах решетки. По мере замедления нейтрона возрастает величина сечения взаимодействия, что также приводит к накоплению радиоактивного изотопа углерода. Однако энергии замедляющегося нейтрона может хватить на смещение  $^{13}\text{C}$  из узла решетки и в дальнейшем провзаимодействовать с ним с образованием  $^{14}\text{C}$  (рис. 1). При этом новообразованный радионуклид не может преодолеть потенциальный барьер для выхода из метастабильного положения и располагается в решетке в виде внедрений (например, в виде френкелевской пары), сохраняя некоторый избыток энергии по сравнению с равновесным атомом. Таким образом,  $^{14}\text{C}$ , образованный по каналу  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ , может находиться либо в узлах кристаллической решетки, либо в пространстве между узлами и мигрировать под действием внешних факторов.

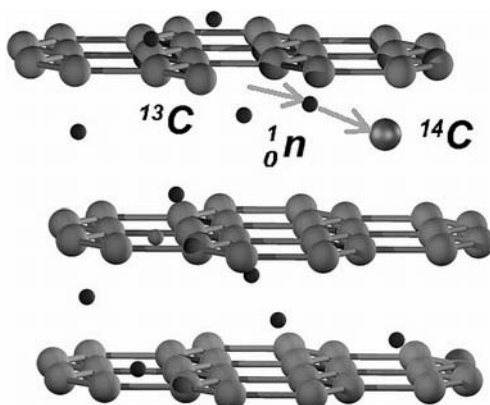


Рис. 1. Схема образования  $^{14}\text{C}$ , находящегося между плоскостями кристаллической решетки графита

В случае образования  $^{14}\text{C}$  по ядерной реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  происходит испускание протона возбужденным ядром  $^{15}\text{N}$  и рождение ядра  $^{14}\text{C}$  с энергией отдачи  $\sim 41,1$  кэВ [9]. Этой энергии достаточно для разрыва любых химических связей и ионизации окружающей газовой среды. При этом возможно образование химически активных центров, состоящих из возбужденных атомов, которые могут вступать в химические реакции с тормозящим ядром отдачи. При наличии в газовой среде молекулярного кислорода или паров воды (вследствие натечек из окружающей среды) наиболее вероятными являются реакции окисления с образованием  $^{14}\text{CO}$  или  $^{14}\text{CO}_2$  [10]. Однако для образования таких соединений необходимо, во-первых, чтобы  $^{14}\text{C}$  столкнулся с молекулами  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и, во-вторых, частицы должны обладать энергией, большей, чем энергия активации. Поскольку тормозящее ядро образует соединения уже при энергии  $\sim 20$  кэВ, то скорость накопления  $^{14}\text{CO}$  или  $^{14}\text{CO}_2$  будет определяться исключительно концентрацией кислорода (за счет увеличения частоты столкновений молекул). Также возможно появление более сложных углеродосодержащих соединений, чем оксиды углерода. Так в [11] представлены результаты работ по определению формы нахождения  $^{14}\text{C}$  путем селективного удаления различных функциональных групп с поверхности облученного

графита марки NBG-18 и NBG-25. Данный радионуклид может находиться в следующих формах: карбоксильные группы, лактоны (органические ангидриды), фенолы, карбонилы, ангидриды, эфиры и др.

Результаты, полученные при исследовании образцов облученного графита с помощью времяпролетного масс-спектрометра, показывают, что  $^{14}\text{C}$  также может находиться в следующих соединениях:  $^{14}\text{C}(\text{N})$ ,  $^{14}\text{CH}(\text{NH})$ ,  $^{14}\text{CH}_2(\text{NH}_2)$ ,  $^{14}\text{CC}(\text{CN})$ ,  $^{14}\text{C}_2\text{-}^{14}\text{C}(\text{N}_2)$ ,  $^{14}\text{C-}^{14}\text{CH}(\text{N}_2\text{H})$ ,  $^{14}\text{CO}(\text{NO})$ ,  $^{14}\text{CCN}$ ,  $^{14}\text{C-}^{14}\text{CC}(\text{CN}_2)$ ,  $^{14}\text{CCO}(\text{CNO})$ ,  $^{14}\text{CO}_2(\text{NO}_2)$  [12]. Анализ регистрируемых пиков затруднен в силу сложности идентификации  $^{14}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  в различных молекулах. Поэтому возникает неопределенность в установлении формы нахождения радиоуглерода в различных соединениях, состоящих из кислорода, азота и водорода.

Представляют интерес соединения  $^{14}\text{C}$ , образовавшегося при тройном делении тяжелых ядер по реакции  $(n, f)$ . Проникая в графитовую кладку, фрагменты ядерного топлива в результате многофакторного воздействия вступали в химическое взаимодействие с графитом, парами воды и с воздухом. Образовавшиеся просыпи топлива длительное время облучались в кладке реактора, что способствовало накоплению трансурановых элементов и продуктов деления, которые содержали соединения  $^{14}\text{C}$ . В результате инцидентов радиоактивный углерод может находиться в формах  $\text{UC}_2$ ,  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$ ,  $\text{PuC}_2$ ,  $\text{PuC}$ ,  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  [13]. Однако содержание таких соединений в графитовой кладке не превышает 0,01% от общего количества соединений, в состав которых входит  $^{14}\text{C}$ , в силу малой вероятности процесса тройного деления  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ .

### ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ $^{14}\text{C}$ В СТРУКТУРЕ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА

Актуальным с точки зрения выбора способа дезактивации, переработки или утилизации облученного ядерного графита УГР является вопрос об энергии связи радионуклида  $^{14}\text{C}$  в графитовых конструктивных элементах. В первую очередь, характер связи данного радионуклида будет определяться его химической формой. Однако немаловажное значение имеют история эксплуатации выбранного элемента графитовой кладки и пути образования  $^{14}\text{C}$  в нем.

Радионуклид  $^{14}\text{C}$ , образующийся по ядерной реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$  на тепловых нейтронах и находящийся в кристаллической решетке графита, жестко связан с соседними атомами. При этом каждый атом углерода образует в кристаллической решетке облученного графита связь с тремя другими атомами и находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Энергия связи  $^{14}\text{C}$  в кристаллической решетке графита близка к энергии связи стабильных изотопов, которая составляет в среднем 477 кДж/моль [14]. Однако при превращении  $^{13}\text{C}$  в  $^{14}\text{C}$  изменяется энергия колебания атомов в решетке и, как следствие, происходит незначительное изменение энергии связи  $^{14}\text{C}$ .

При образовании  $^{14}\text{C}$  по ядерной реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  происходит обрыв химических связей между атомами азота за счет большой энергии отдачи образующегося радиоактивного ядра углерода. Вероятно, что энергия отдачи переходит в энергию теплового движения  $^{14}\text{C}$ , который при движении в продувочном газе тормозится. Это приводит к появлению химической связи с компонентами газа. Образованные соединения, содержащие  $^{14}\text{C}$ , могут удерживаться на поверхности облученного графита под действием ван-дер-ваальсовых сил [15]. Причиной этого является адсорбция газа (рис. 2) соединений. Адсорбентом является поверхность ядерного графита (в том числе поверхность пор), адсорбтивом – продувочный газ или его соединения с  $^{14}\text{C}$ , а адсорбатом – любое из химических соединений, описанное выше. Количество адсорбированного  $^{14}\text{C}$  в простейшем случае определяется из уравнения изотермы Ленгмюра и зависит от теплогидравлических параметров эксплуатации реактора:

$$a = a_{\infty}P/(K + P), \quad (1)$$

где  $a_{\infty}$  – предельная концентрация вещества (предельная адсорбция);  $P$  – парциальное давление газа;  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

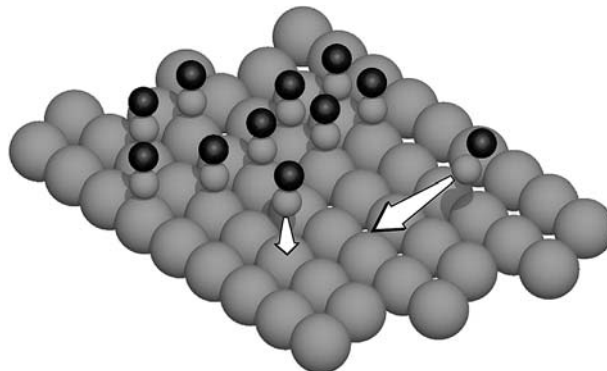


Рис. 2. Адсорбция соединений  $^{14}\text{C}$  на поверхности облученного ядерного графита

При физической адсорбции энергия связи соединений  $^{14}\text{C}$  на поверхности графита составляет 4 – 72 кДж/моль и зависит от формы нахождения радионуклида. Во время эксплуатации графитовой кладки в штатном режиме удельная энергия теплового движения продувочного газа изменяется в диапазоне 3,6 – 10 кДж/моль в зависимости от типа УГР. В экстремальных и аварийных режимах эта величина может достигать 15 кДж/моль. Поэтому часть соединений  $^{14}\text{C}$  адсорбированного на поверхности графита уносится продувочным газом. На поверхности остаются лишь молекулы, находящиеся глубоко в порах реакторного графита (как правило, в закрытых порах), где тепловая энергия движения молекул продувочного газа не превышает энергию связи.

В случае осложнения адсорбции химическим взаимодействием между соединениями, содержащими  $^{14}\text{C}$ , и поверхностью графита происходит хемосорбция, характеризующаяся увеличением энергии связи и глубины проникновения  $^{14}\text{C}$ . Это приводит к необратимости процесса сорбции при эксплуатации графитовой кладки ядерного реактора и к изменению структуры адсорбата и адсорбента. Согласно теории Зельдовича о скорости химической реакции на пористом или порошкообразном материале, глубина проникновения радионуклида  $^{14}\text{C}$  обратно пропорциональна корню из константы скорости реакции [16], которая в свою очередь зависит от давления и температуры. Поскольку графит в реакторе работает при высоких температурах, то происходят поверхностные химические реакции, не осуществимые при стандартных условиях. Энергия связи соединений, содержащих  $^{14}\text{C}$ , с поверхностью облученного графита при хемосорбции изменяется от 260 до 800 кДж/моль в зависимости от формы нахождения радионуклида [16]. Глубина загрязнения облученного графита радиоактивным углеродом, образующимся из азота, которым продували графитовую кладку, может быть определена из уравнения

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = K_r S f(c), \quad (2)$$

где  $D$  – эффективный коэффициент диффузии, зависящий от числа и диаметра пор облученного графита;  $c$  – концентрация загрязнителя на глубине  $x$ ;  $K_r$  – константа скорости химической реакции на единицу поверхности;  $S$  – удельная поверхность единицы объема пористого материала;  $f(c)$  – функция скорости химической реакции, зависящая от порядка реакции.

Были выполнены расчеты с использованием уравнения (2). С учетом особенностей и времени эксплуатации различных графитовых элементов в УГР максимальная глубина проникновения  $^{14}\text{C}$ , образованного из азота, которым продували графитовую кладку, в сменных деталях составляет ~ 10 – 20 нм, в блоках – более 50 нм. Оценка прово-

дилась для химических соединений, представленных в работе.

Помимо адсорбции соединений  $^{14}\text{C}$ , образующихся на ядрах азота, которым продували графитовую кладку, на поверхности облученного графита может происходить совершенно иной процесс, приводящий к накоплению данного радионуклида в приповерхностном слое (рис. 3). При поглощении нейтрона ядром  $^{14}\text{N}$  происходит ядерная реакция с образованием протона и радиоактивного углерода с энергией отдачи 40 – 60 кэВ, который имплантируется в структуру графита [9].

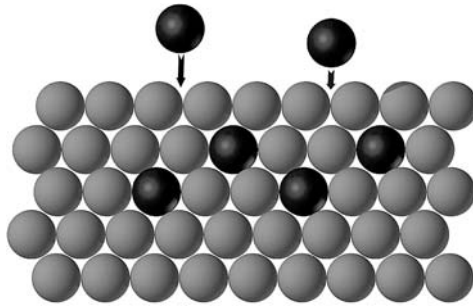


Рис. 3. Процесс ионной имплантации  $^{14}\text{C}$  в кристаллическую структуру реакторного графита

Долгое время этот канал накопления не рассматривался при оценке количества и глубины внедрения  $^{14}\text{C}$  в облученный графит. Однако в последнее время ему уделяется все большее внимание, поскольку было показано, что до 80% радиоактивного углерода в приповерхностном слое графита образуется при ионной имплантации [4]. Особенно это актуально для отечественных реакторов типа ПУГР и РБМК, где продувка осуществлялась азотом или азотно-гелиевой смесью. Глубину имплантации  $^{14}\text{C}$  в кристаллическую решетку графита можно оценить, используя выражение [17]

$$R = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)}, \quad (3)$$

где  $N$  – плотность атомов  $^{14}\text{C}$  в единице объема;  $E$  – энергия атома  $^{14}\text{C}$ ;  $S_n$  – сечение ядерного (упругого) торможения;  $S_e$  – сечение неупругого торможения;  $R$  – глубина имплантации.

Зная глубину имплантации  $R$  и допуская, что распределение имплантированных ионов является симметричным, можно оценить количество  $^{14}\text{C}$  по толщине облученного графита, используя функцию Гаусса

$$N(x) = \frac{D \cos \theta}{\sqrt{2\pi} \Delta x} \exp\left(-\frac{(x - R \cos \theta)^2}{2\Delta x^2}\right), \quad (4)$$

где  $D$  – интегральный поток  $^{14}\text{C}$  на единицу площади графита (в том числе пор);  $E$  – энергия атома  $^{14}\text{C}$ ;  $x$  – расстояние от внешней поверхности графита до места имплантации;  $\theta$  – угол между направлением имплантации  $^{14}\text{C}$  и нормали к поверхности графита.

Максимальная глубина имплантации  $^{14}\text{C}$  в кристаллическую решетку графита УГР типа ПУГР и РБМК с учетом их эксплуатационных особенностей и при значениях  $S_e = 585 - 730$  кэВ/мкм,  $S_n = 10 - 15$  кэВ/мкм составляет 55 – 70 нм. Для зарубежных реакторов типа UNGG эта величина составляет ~ 0,9 нм. В этом случае  $^{14}\text{C}$  находится в виде дефектов и внедрений между узлами и плоскостями кристаллической решетки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что долгоживущий радионуклид  $^{14}\text{C}$  образуется в облученном графите, в основном, по трем различным независимым каналам:  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ . Это обуславливает его гетерогенное распределение в структуре графита.

При этом большая часть радиоактивного углерода образуется на ядрах  $^{14}\text{N}$ , который находится в необлученном графите в виде микропримесей и в составе газа, которым продували графитовую кладку в процессе эксплуатации реактора. Радионуклид  $^{14}\text{C}$ , образованный по ядерной реакции  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ , локализован в приповерхностном слое графита (в приповерхностном слое пор) на глубине не более 50 нм и обладает энергией связи с графитом до 800 кДж/моль, что обусловлено процессом адсорбции и хемосорбции. Однако селективное удаление этого радионуклида возможно только при повышенных температурах в слабоокислительной среде. При ионной имплантации  $^{14}\text{C}$  находится на глубине не более 70 нм, и для его извлечения требуется полное удаление загрязненного слоя. Кроме того, радиоактивный углерод, образованный по ядерной реакции  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ , равномерно распределен по облученным графитовым элементам и обладает энергией связи  $\sim 477$  кДж/моль. Его селективное извлечение возможно только при разрушении кристаллической решетки графита и организации процесса разделения изотопов.

Ранее [18 – 20] были представлены результаты экспериментальных работ по обработке поверхности облученного графита, отобранного из ПУГР и РБМК, в среде аргона с кислородом, содержание которого было меньше стехиометрического количества. При температуре  $\sim 850^\circ\text{C}$  происходило интенсивное удаление  $^{14}\text{C}$  с приповерхностного слоя без существенной потери массы образца. Это подтверждает предположение о форме нахождения и характере связи  $^{14}\text{C}$  в облученном графите.

### Литература

1. Рублевский В.П., Яценко В.Н., Чанышев Е.Г. Роль углерода-14 в техногенном облучении человека. – М.: ИздАТ. – 2004. – 197 с.
2. Кащеев В.А., Устинов О.А., Якунин С.А., Загуменнов В.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. Технология и установка для сжигания облученного реакторного графита // Атомная энергия. – 2013. – Т. 122. – № 4. – С. 210-213.
3. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А. Радиоактивный реакторный графит. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2015. – 148 с.
4. Dunzik-Gougar M.L., Smith T.E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – PP. 328-335.
5. Виргильев Ю.С., Селезнёв А.Н., Калягин К.А. Реакторный графит: разработка, производство и свойства // Российский химический журнал. – 2006. – №1. – С. 4-12.
6. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия. – 1984. – 201 с.
7. Frolov V.V., Kryuchkov A.V., Kuznetsov Yu.N., Moskin V.A., Pankrat'ev Yu.V., Romenkov A.A. Possibility of burning irradiated graphite from decommissioned nuclear power-generating units // Atomic Energy. – 2004. – Vol. 97. – No. 5. – PP. 781-784.
8. Trevethan T., Dyulegerova P., Latham C.D., Heggie M.I. Extended interplanar linking in graphite formed from vacancy aggregates // Physical Review Letter. – 2013. – Vol. 111. – PP. 1-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.095501.
9. Pageot J., Rouzaud J.-N., Gosmain L., Deldicque D., Comte J., Ammar M.R. Nanostructural characterizations of graphite waste from French gas-cooled nuclear reactors and links with  $^{14}\text{C}$  inventory // Carbon. – 2016. – Vol. 105. – PP. 77-89.
10. Нефедов В.Д., Скоробогатов Г.А., Швецова В.П. Химические изменения, индуцируемые реакцией (n, p). / Под ред. Д.Н. Мурина. – М.: Атомиздат. – 1960. – 347 с.
11. Vulpius D., Baginski K., Kraus B., Thomauske B. Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite // Nuclear Engineering and Design. – 2013. – Vol. 265. – PP. 294-309.
12. LaBrier D., Dunzik-Gougar M.L. Identification and location of  $^{14}\text{C}$ -bearing species in thermally treated neutron irradiated graphites NBG-18 and NBG-25: Pre- and Post-thermal treatment // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 460. – PP. 174-183.
13. Барбин Н.М., Шавалеев М.Р., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Компьютерное моделирование термодинамических процессов с участием актиноидов при нагреве радиоактивного графита в атмосфере азота // Прикладная физика. – 2015. – № 42. – С. 42-47.



14. Zhou S.Y., Gweon G.-H., Lanzara A. Low energy excitation in graphite: The role of dimensionality and lattice defects // *Annals of Physics*. – 2006. – Vol. 321. – PP. 1730-1746.
15. Golkarian A.R., Jabbarzadeh M. The density effect of Van der Waals forces on the elastic modules in graphite layers // *Computational Materials Science*. – 2013. – Vol. 74. – PP. 138-142.
16. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // *Журнал физической химии*. – 1939. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 163-168.
17. Анищик В.М. Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. – Минск: Белорусский государственный университет. – 2003. – 191 с.
18. Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В. Анализ возможности снижения потенциальной опасности графитовых радиоактивных отходов при термической обработке // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – №8. – С. 24-32.
19. Kashcheev V.A., Ustinov O.A., Yakunin S.A., Zagumennov V.S., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bospala E.V. Technology and facility for incinerating irradiated reactor graphite // *Atomic Energy*. – 2017. – Vol. 122. – No. 4. – PP. 252–256.
20. Bospala E., Novoselov I., Ushakov I. Heat transfer during evaporation of cesium from graphite surface in an argon environment // *MATEC Web of Conferences*. – 2016. – Vol. 72. – PP. 1-5. DOI: 10.1051/mateconf/20167201011.

Поступила в редакцию 01.09.2017 г.

#### Авторы

Беспала Евгений Владимирович, инженер-физик, канд. физ.-мат. наук  
E-mail: bospala\_evgeny@mail.ru

Павлюк Александр Олегович, руководитель группы, канд. физ.-мат. наук  
E-mail: seversknet@rambler.ru

Загуменнов Владимир Сергеевич, зам. генерального директора, канд. техн. наук  
E-mail: zvs@dnrc.ru

Котляревский Сергей Геннадьевич, ведущий инженер  
E-mail: ksg75@rambler.ru

UDC 621.039.7

## **ABOUT CHEMICAL FORM AND BINDING ENERGY OF $^{14}\text{C}$ IN IRRADIATED GRAPHITE OF URANIUM-GRAPHITE NUCLEAR REACTORS**

Bospala E.V., Pavliuk A.O., Zagumennov V.S., Kotlyarevskiy S.G.

JSC «Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning». 172a Avtodoroga 13 st., Seversk, 636000 Russia

#### ABSTRACT

Problems related to the management of irradiated graphite of uranium-graphite nuclear reactors were considered. It is shown that the choice of approaches, methods and means for handling irradiated graphite is determined by the form of the finding and binding energy of the long-lived radionuclide  $^{14}\text{C}$ . The purpose of this work is to determine the possible chemical compounds in which  $^{14}\text{C}$  can be found and to assess the strength of its fixation in the structure of irradiated graphite. The domestic and foreign experience in handling graphite radioactive waste was analyzed, calculations and experiments were performed to achieve the goal. Information on the accumulation channels of  $^{14}\text{C}$  in the structure of reactor graphite was given and it was shown that the greatest amount of this radionuclide is formed by the nuclear reaction  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ .

At the same time, the majority of radioactive carbon is created on  $N_2$ , which placed in unirradiated graphite in chemical impurity and in supported gas. Radionuclide  $^{14}C$  generated by nuclear reaction  $^{14}N(n, p)^{14}C$  is localized in surface layer of graphite (including surface of pores) at a depth no more than 50 nm. Assessment of possible chemical compounds in which radioactive carbon can be located was carried out. It is proved that the form of finding is determined by the operational features of a particular graphite element in the reactor. The binding energy of  $^{14}C$  in the structure of irradiated graphite and the calculated depth of its penetration into the structure were estimated. Selective removal of this radionuclide is possible only at elevated temperatures in a weakly oxidative environment, which is due to binding energy up to 800 kJ / mol was established. Radiocarbon, which generated by nuclear reaction  $^{13}C(n, \gamma)^{14}C$  is placed uniformly in irradiated graphite elements and have binding energy about 477 kJ / mol. The selective removal is possible only during crystal fracture and organization of isotope separation process. The data obtained make it possible to select methods of handling irradiated graphite during decommissioning of uranium-graphite reactors.

**Key word:** uranium-graphite reactor, irradiated graphite, binding energy, strength of fixation, radionuclide, radiocarbon, treatment, decontamination.

#### REFERENCES

1. Rublevskij V.P., Yatsemko V.N., Chanyshv E.G. Rol' ugleroda-14 v tehnogennom obluchenii cheloveka [The role of carbon-14 in technogeneous irradiation of people]. Moscow. Izdat Publ., 2004. 197 p. (in Russian).
2. Kasheev V.A., Ustinov O.A., Yakunin S.A., Zagumennov V.S., Pavliuk A.O., Kotlyarevskij S.G., Bepala E.V. Tehnologiya i ustanovka dlya szhiganiya obluchennogo reaktornogo grafita [Technology and installation for burning of irradiated reactor graphite]. *Atomnaya energiya*. 2013, v. 122, no. 4, pp. 210-213 (in Russian).
3. Bushuev A.V., Kozhnin A.F., Petrova E.V., Zubarev V.N., Aleeva T.B., Girke N.A. Radioaktivnyj reaktornyj grafit [The radioactive reactor graphite]. Moscow. NRNU «MEPhI» Publ., 2015. 148 p. (in Russian).
4. Dunzik-Gougar M.L., Smith T.E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite. *Journal of Nuclear Materials*. 2014, v. 451, pp. 328-335.
5. Virgil'ev Yu.S., Seleznev A.N., Kalyagin K.A. Reaktornyj grafit: razrabotka, proizvodstvo i svoystva [The reactor graphite: development, production and properties]. *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2006, no. 1, pp. 4-12 (in Russian).
6. Sklyar M.G. Fiziko-himicheskie osnovy spekaniya uglej [Physical and chemical foundation of agglomeration]. Moscow. Metallurgiya Publ. 1984. 201 p. (in Russian).
7. Frolov V.V., Kryuchkov A.V., Kuznetsov Yu.N., Moskin V.A., Pankrat'ev Yu.V., Romenkov A.A. Possibility of burning irradiated graphite from decommissioned nuclear power-generating units. *Atomic Energy*. 2004, v. 97, no. 5, pp. 781-784.
8. Trevethan T., Dyulegerova P., Latham C.D., Heggie M.I. Extended interplanar linking in graphite formed from vacancy aggregates. *Physical Review Letters*. 2013, v. 111, pp. 1-5.
9. Pageot J., Rouzaud J.-N., Gosmain L., Deldicque D., Comte J., Ammar M.R. Nanostructural characterizations of graphite waste from French gas-cooled nuclear reactors and links with  $^{14}C$  inventory. *Carbon*. 2016, v. 105, pp. 77-89.
10. Nefedov V.D., Skorobogatov G.A., Shvetsova V.P. Himicheskie izmeneniya, indutsiruemye reaktsiej (n, p) [Chemical modification due to induce by reaction (n, p)]. Moscow. Atomizdat Publ. 1960. 347 p. (in Russian).
11. Vulpius D., Baginski K., Kraus B., Thomauske B. Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite. *Nuclear Engineering and Design*. 2013, v. 265, pp. 294-309.
12. LaBrier D., Dunzik-Gougar M.L. Identification and location of  $^{14}C$ -bearing species in thermally treated neutron irradiated graphites NBG-18 and NBG-25: Pre- and Post-thermal treatment. *Journal of Nuclear Materials*. 2015, v. 460, pp. 174-183.

13. Barbin N.M., Shavaleev M.R., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Komp'yuternoe modelirovanie termodinamicheskikh protsessov s uchastiem aktinoidov pri nagreve radioaktivnogo grafita v atmosfere azota [Computer modeling of processes with actinides in radioactive graphite at heating in a nitrogen atmosphere]. *Prikladnaya fizika*. 2015, no. 42, pp. 42-47 (in Russian).
14. Zhou S.Y., Gweon G.-H., Lanzara A. Low energy excitation in graphite: The role of dimensionality and lattice defects. *Annals of Physics*. 2006, v. 321, pp. 1730-1746.
15. Golkarian A.R., Jabbarzadeh M. The density effect of Van der Waals forces on the elastic modules in graphite layers. *Computational Materials Science*. 2013, v. 74, pp. 138-142.
16. Zeldovich Ya.B. K teorii reaktsii na poristom ili poroshkoobraznom material [About theory of reaction on porous or powdery material]. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1939, v. 13, iss. 2, pp. 163-168 (in Russian).
17. Anischik V.M., Uglov V.V. Modifikatsiya instrumentalnykh materialov ionnymi i plazmennymi puchkami [The modification of instrumental materials by ion and plasma beams]. Minsk. Belorusskij gosudarstvennij universitet Publ. 2003. 191 p. (in Russian).
18. Pavliuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V., Volkova A.G., Zaharova E.V. Analiz vozmozhnosti snizheniya potentsialnoj opasnosti grafitovykh radioaktivnih onhodov pri temicheskoy obrabotke [Analysis of facility of potential hazard reduction of radioactive waste under thermal treatment]. *Izvestiya TPU. Inzhiniring geoesursov*. 2017, v. 328, no. 8, pp. 24-32 (in Russian).
19. Kashcheev V.A., Ustinov O.A., Yakunin S.A., Zagumennov V.S., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. Technology and facility for incinerating irradiated reactor graphite. *Atomic Energy*. 2017, v. 122, no. 4, pp. 252-256.
20. Bepala E., Novoselov I., Ushakov I. Heat transfer during evaporation of cesium from graphite surface in an argon environment. *MATEC Web of Conferences*. 2016, v. 72, pp. 1-5. DOI: 10.1051/mateconf/20167201011.

#### Authors

Bepala Evgeny Vladimirovich, Engineer, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: [bespala\\_evgeny@mail.ru](mailto:bespala_evgeny@mail.ru)

Pavliuk Alexander Olegovich, Group Head, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: [seversknet@rambler.ru](mailto:seversknet@rambler.ru)

Zagumennov Vladimir Sergeevich, Deputy Director, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [zvs@dnrc.ru](mailto:zvs@dnrc.ru)

Kotlyarevskiy Sergey Gennad'evich, Engineer

E-mail: [ksg75@rambler.ru](mailto:ksg75@rambler.ru)