

На правах рукописи

Гирке Наталья Александровна

**Особенности поведения  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ , образующихся  
в реакторном графите, и возможные меры  
обращения с ним**

*05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая  
проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации*

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Автор: 

Москва 2013

Работа выполнена в Национальном исследовательском  
ядерном университете «МИФИ».

*Научный руководитель:*

Бушуев Анатолий Васильевич, доктор  
физико-математических наук  
профессор НИЯУ МИФИ

*Официальные оппоненты:*

Глушков Евгений Серафимович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, г.н.с. НИЦ «Курчатовский  
институт»

Дмитриев Александр Мефодьевич,  
доктор технических наук, профессор,  
г.н.с. ФБУ «Научно-технический центр по  
ядерной и радиационной безопасности»

*Ведущая организация:*

ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара

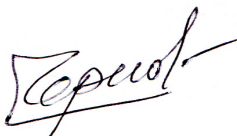
Защита состоится "24" апреля 2013 г. в 15 час. 00 мин.  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ  
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д.31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан "21" марта 2013 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв  
в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

За период с 1946 г. только на территории бывшего СССР было построено и в настоящий момент остановлено 13 промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР), реактор АМ первой в мире АЭС (г. Обнинск), реакторы АМБ-100 и АМБ-200 Белоярской АЭС; истекает срок эксплуатации блоков ЭГП Билибинской АЭС. Кроме того, в России продолжают работать 11 блоков АЭС с РБМК со сроком завершения эксплуатации до 2035 г. Вывод из эксплуатации уран-графитовых реакторов значительно осложнен проблемой утилизации накопленного радиоактивного реакторного графита. В России после окончательной остановки АЭС с РБМК масса отработавшего реакторного графита составит около 60 тыс. т, а во всем мире – более 200000 т.

На протяжении 60 лет в России и за рубежом велись исследования, направленные на разработку технологии производства реакторного графита, изучение его свойств, их изменений под воздействием внутриреакторных условий. Проведенные исследования состава и уровня загрязненности образцов отработавшего графита показали, что наиболее опасными нуклидами на протяжении десятков лет будут оставаться  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{60}\text{Co}$ .

Особенности вывода из эксплуатации водо-графитовых (как и газо-графитовых) реакторов требуют разработки радиационно-безопасной технологии обращения с радиоактивным графитом. Необходимо достоверный прогноз изменения радиоактивных свойств графита во время хранения и после захоронения.

Диссертационная работа Н.А. Гирке посвящена актуальной проблеме исследования закономерностей накопления и поведения  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в графите, в том числе, изучению особенностей механизма образования  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в графите, анализу их мобильности в зависимости от условий облучения и хранения графита и т.д. Эта информация необходима для разработки и оптимизации методов обращения с отработавшим реакторным графитом.

Целью работы явилось изучение содержания и особенностей поведения главных радиоактивных загрязнителей –  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  – в отработавшем реакторном графите.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- получены экспериментальные данные о современном содержании в облученном графите радионуклидов  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  для оценки их ухода из образцов за время продолжительного хранения (10–12 лет);
- исследовано влияние дробления и нагрева облученного графита на содержание в нем  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$ ;
- определены состав и уровень радиоактивного загрязнения облученного графита тепловой колонны реактора ИРТ-МИФИ, а также распределение нуклидов по ее объему;
- рассмотрен комплекс мер по обращению с накопленным облученным графитом в Германии с учетом полученных в диссертационной работе данных.

**Научная новизна** результатов диссертации заключается в следующем.

- Впервые установлено, что  $^3\text{H}$  и важнейший дозообразующий радионуклид  $^{14}\text{C}$  находятся в облученном графите в связанном состоянии, а их содержание согласуется с результатом оценки, сделанном автором с учетом особенностей российских водографитовых реакторов (пористости и содержания примесей в графите, азотной рабочей атмосферы и др.).
- Впервые получены экспериментальные данные об уровне и распределении радиоактивного загрязнения графита по объему тепловой колонны исследовательского реактора и установлено, что более половины графита ТК относится к низкоактивным отходам.
- Предложен и обоснован способ захоронения в федеральном хранилище КОНРАД облученного германского графита в виде наполнителя цементирующей смеси для кондиционирования РАО.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- модернизированная методика измерения содержания радионуклидов  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  в образцах графита;
- результаты экспериментов с образцами графита из ПУТР;
- результаты экспериментов с образцами графита из тепловой колонны ИР;
- результаты измерений, характеризующих неизменность содержания радионуклидов  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  в графите после длительного хранения, размола и нагрева;
- способ захоронения графитовых отходов в виде наполнителя геополимера, используемого для заполнения контейнеров с РАО.

### **Практическая ценность** работы заключается в:

- получения экспериментальных данных, требующихся для обоснования мер по обращению с отработавшим графитом ядерных реакторов и технологий его подготовки к длительному хранению и утилизации;
- предложенной методике оценки запасов радионуклидов в отработавшем графите из тепловых колонн ИР и установления его принадлежности к определенным категориям РАО;
- предложенной и обоснованной технологии захоронения отработавшего графита немецких реакторов, основанном на включении графитовой крошки в качестве наполнителя в рецептуру геополимера, используемого для кондиционирования РАО, что позволит на порядки снизить стоимость захоронения.

**Достоверность** результатов обеспечена использованием методик, прошедших Государственную аттестацию во ФГУП «ВНИИФТРИ», и согласованностью данных, полученных разными способами в разное время.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 39 наименований; содержит 117 страниц, 35 рисунков и 27 таблиц.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях, семинарах, совещаниях:

- 1st International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, October 11-14, 2011, Avignon, France;
- Waste Management Symposia, March 27 – April 03, 2011, Phoenix AZ, USA;
- Научная Сессия НИЯУ МИФИ–2012;
- школа-семинар «Волга–2010».

### **Публикации по теме диссертации:**

По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 3 – в рецензируемых научно-технических журналах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлен обзор состояния проблемы обращения с отработавшим реакторным графитом, ее масштаб, источники облученного графита; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** посвящена обзору свойств реакторного графита и источникам накопления в нем изотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ . Проанализированы каналы накопления  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в облученном реакторном графите. Установлено, что главным каналом образования  $^{14}\text{C}$  в графите ПУГР является  $(n,p)$ -реакция на  $^{14}\text{N}$ , присутствующем в порах, а так же в узлах кристаллической решетки, а основной вклад в накопление  $^3\text{H}$  вносит реакция  $(n,\alpha)$  на  $^6\text{Li}$ , который присутствует в графите в качестве примеси. Из-за большой величины сечения реакции  $^6\text{Li}(n,\alpha)$  литий быстро выгорает, что ведет к замедлению скорости накопления трития по мере продолжения работы реактора. Показано, что как  $^3\text{H}$ , так и  $^{14}\text{C}$  в реакторном графите находятся преимущественно в связанном состоянии.

**В главе 2** рассмотрены аппаратура и методики для измерений содержания  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в отработавшем реакторном графите.

В данной работе измерения выполнялись с помощью ультранизкофонового жидкосцинтилляционного спектрометра Quantulus-1220, который позволяет измерять содержание  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  на уровнях до нескольких Бк/л. Термостабилизирующая система позволяет избежать флуктуаций в световых выходе сцинтиллятора в случаях изменения температуры окружающей среды при длительных измерениях. Эффективность регистрации излучения составляет 85–95% для  $^{14}\text{C}$  и 20–25% для  $^3\text{H}$ .

При подготовке графитового образца к измерениям в жидкую фазу из графита переводятся одновременно и  $^{14}\text{C}$ , и  $^3\text{H}$ , причем их относительные активности сильно различались: в некоторых случаях активность первого часто была на один–два порядка выше активности второго. Для разделения суммарного спектра их излучения на составляющие ранее применялась программа EasyView. Специальное исследование было посвящено проверке корректно-

сти метода разделения пиков, используемого в этом программном обеспечении. Было обнаружено, что определение активности трития из суммарного спектра с помощью математического разделения пиков может привести к большим погрешностям, если вклад  $^{14}\text{C}$  в общий пик превышает вклад  $^3\text{H}$ .

Содержание радиоуглерода в исследовавшихся в данной работе пробах графита ПУГР было на 1–3 порядка выше, чем трития, что приводит к значительным погрешностям при определении активности последнего. Повысить точность измерения активности трития можно, отделив его от углерода. С этой целью методика выделения радиоуглерода и трития была изменена таким образом, чтобы в ловушке оседали пары воды, а углекислый газ покидал объем реакционного сосуда. Тритий выделяли из исследуемой пробы графита путём её сжигания в расплаве с помощью двухкомпонентного окислителя, но щелочную ловушку не устанавливали.

При проведении анализа в реакционный сосуд помещали пробу графита массой 50 мг, засыпали смесью 1,6 г  $\text{CuO}$  + 7,28 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , добавляли 1–2 мг дистиллированной воды и помещали реакционный сосуд в печь, а ловушку – в жидкий азот. Образовавшийся при окислении графита пар тритиевой воды конденсировался с помощью азотной ловушки. Сосуд нагревали до температуры  $(700 \pm 30)^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 3 ч.

Собранную в ловушке тритиевую воду использовали для приготовления рабочего счетного образца.

Минимальный уровень измерения активности  $^3\text{H}$  в образцах реакторного графита составлял около 20 Бк/г. Погрешность определения активности  $^3\text{H}$  не превышала 20% при доверительной вероятности 0,95.

К особенностям вышеописанной методики определения активностей  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в реакторном графите следует отнести относительную простоту экспериментальной процедуры и оборудования, высокую чувствительность. Однако затраты времени на выполнение единичного анализа довольно велики (8–10 ч).

**В главе 3** представлены результаты исследования особенностей поведения радионуклидов  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ , содержащихся в облученном графите. Проводилось сравнение результатов измерений содержания  $^{14}\text{C}$  в пробах графита, выполненных с интервалом более 10 лет,

исследовалось влияние механического дробления и нагрева отработавшего графита на содержание в нем  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ .

Пробы графита из кладок остановленных реакторов были получены с помощью перемещавшегося из канала в канал устройства, позволявшего на заданной глубине путем горизонтального бурения вырезать цилиндрические графитовые керны. Для экспериментов были использованы отобранные ранее пробы графита из кладок и втулок выведенных из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов СХК и ГХК. Содержание  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в графите определили с помощью методик описанных в главе 2.

**Анализ изменения содержания  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  в отработавшем графите после длительного хранения.** Согласно ранее полученным данным, максимальная удельная активность  $^{14}\text{C}$  в отработавшем графите 10–12 лет назад составляла: в реакторе И-1 –  $1,8 \pm 0,4$  МБк/г, в реакторе ЭИ-2 –  $1,1 \pm 0,2$  МБк/г, в реакторе АДЭ-3 –  $1,0 \pm 0,2$  МБк/г.

Результаты повторных опытов отличались от первых менее чем на величину методической погрешности (10 %,  $P = 0,68$ ), а среднее отношение по 9 повторным измерениям составило 0,98 с погрешностью около 4% для  $P = 0,68$ . Таким образом, уход  $^{14}\text{C}$  из графитовых изделий за 10–12 лет хранения обнаружен не был.

В табл. 1 представлены результаты сравнения содержания  $^{14}\text{C}$  в пробах графита из реактора И-1, полученные из измерений, проведенных в разное время.

Таблица 1

**Содержание  $^{14}\text{C}$  в пробах графита из реактора И-1,  $10^5$  Бк/г**

Номер пробы, ячейка, изделие	Результаты измерений		Отношение активностей
	1999–2001 гг.	2010–2011 гг.	
73, 2516, блок	16	14	0,88
75, 2516, блок	16	16	1,0
85, 2516, блок	8	9,7	1,2
531, 0815, втулка	4,3	3,7	0,86
551, 0815, втулка	4,4	4,0	0,91
131, 4326, втулка	0,36	0,32	0,89
632, 2142, втулка	2,5	2,7	1,1
231, 4326, втулка	4,9	4,4	0,9
551, 1732, втулка	3,2	3,6	1,1
Среднее отношение (погрешность при $P = 0,68$ )			0,98 $\pm$ 0,04



**Анализ влияния дробления графита на содержание в нем  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ .** Среди вариантов обращения с отработавшим графитом рассматриваются его предварительная подготовка, включая измельчение и пропитку различными фиксирующими веществами (цементом, битумом, полимерами) и последующая контейнеризация. При этом практическое значение имеет возможность выхода  $^{14}\text{C}$  и трития при дроблении графита.

Дробление и последовательное просеивание через сита с разными размерами отверстий позволяло получить пять фракций со следующими размерами частиц графита: менее 50, 50–100, 100–250, 250–500 и более 500 мкм. В процессе проведенного исследования от каждой пробы графита брали для анализа две части, одну из которых размалывали, делили на фракции и определяли активность  $^{14}\text{C}$  в каждой фракции, а другую использовали для получения информации о содержании  $^{14}\text{C}$  в целом, недробленном графите (табл. 2).

Таблица 2

**Относительная активность  $^{14}\text{C}$  в различных фракциях проб графита из кладок ПУГР АД и ЭИ-2**

Фракция, мкм	АД (проба 1)	АД (проба 2)	АД (проба 3)	ЭИ-2
Без дробления	1	1	1	1
>500	0,79	1,0	0,69	0,60
250–500	0,71	0,90	0,60	0,60
100–250	0,84	0,98	0,91	0,87
50–100	0,98	1,0	1,20	1,09
<50	1,87	1,6	1,80	1,61
Среднее по всем фракциям	0,95	1,10	0,96	0,92

Среднее по фракциям значение удельной активности  $^{14}\text{C}$  практически не отличалось от его активности в неразрушенной пробе. Неизменность содержания  $^{14}\text{C}$  в графите после длительного хранения и после размала проб согласуется с предположениями о его закреплённости в кристаллической структуре. Следует также отметить, что наибольшая удельная активность  $^{14}\text{C}$  (на 60–80 % выше средней) наблюдалась в самой мелкой фракции, в то время как в остальных фракциях его содержания либо близко к среднему, либо

немного ниже. Возможно, это связано с тем, что частицы с размерами менее 50 мкм образуются, в том числе, за счет обдирания тонкого слоя графита на границе пор: именно вблизи поверхности пор должен был закрепляться  $^{14}\text{C}$ , образовавшийся из азота, заполнявшего поры.

Аналогичные результаты получены и для трития. В процессе исследования определяли активность трития в каждой из пяти фракций частиц. В графите реактора АД она различалась в пределах от 2,1 до 5,1 кБк/г. Для сравнения были использованы четыре нераздробленных фрагмента массой 50 мг каждый. Их активность составляла 1,4–5,5 кБк/г. Таким образом, диапазон вариаций содержания трития в раздробленных и нераздробленных пробах совпадал и не превосходил ранее установленных различий концентраций примесного лития в необлученном реакторном графите.

**Исследование выхода  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  из графита при нагреве.** В описанных ниже опытах сравнивалось содержание нуклидов в образце до и после нагрева. Опыты проводились при разных температурах на разных установках.

Для температурных опытов по изучению выходов  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$  были использованы пробы, взятые из кладок реакторов И-1 и АД. Пробу разделяли на три части, две из которых подвергали нагреванию, а третья служила для сравнения и не нагревалась. Нагретый графит выдерживали при заданной температуре (700, 1000, 1500, 2000 и 2500 °С) в течение 5–7 часов в динамическом вакууме.

Всего исследовано семь образцов графита, для каждого из которых было проведено три измерения активности  $^{14}\text{C}$ , по результатам которых было рассчитано относительное изменение активности. Заметное отклонение (11 %) было получено только для одного образца, но и оно лишь немного превышает стандартное отклонение единичного измерения. В оставшихся случаях были получены отклонения, не превышающие 5% даже при температуре 2500 °С. Присутствие двух результатов с отрицательным отклонением свидетельствует, скорее всего, о том, все отклонения вызваны случайными погрешностями. Разброс результатов измерений трития намного больше, чем при измерениях радиоуглерода. Это характерно как для опытов с нагреванием, так и с дроблением графита, что объясняется неомогенным распределением примеси лития в графите.

**Щелевой эффект.** Дополнительный вклад в образование  $^{14}\text{C}$  в графите могли вносить щели между блоками в кладке, которые заполнял азот. К концу эксплуатации графитовые колонны расходились, щели расширялись. Ранее повышенное загрязнение поверхности блоков было обнаружено при исследованиях распределения продуктов деления и актиноидов в объеме блоков. С целью проверки равномерности распределения  $^{14}\text{C}$  по объему графита был проведен эксперимент, в котором сравнивались удельные активности этого радионуклида в приповерхностном слое и в объеме блока.

По результатам эксперимента можно заключить, что  $^{14}\text{C}$  достаточно равномерно распределен по объему графитового блока, что согласуется с ранее (1998, 1999 гг.) полученными данными. Таким образом, заметного влияния присутствия азота в щелях графитовой кладки на накопление  $^{14}\text{C}$  не обнаружено.

Выявленные особенности накопления и поведения  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  указывают на их фиксированность в графите и отсутствие заметного ухода во время хранения, а также при температурном и механическом воздействиях. Эти факты могут иметь важное практическое значение для разработки технологий утилизации и захоронения отработавшего графита.

**Глава 4** посвящена исследованию содержания  $^{14}\text{C}$  и ряда других нуклидов в графите тепловой колонны исследовательского реактора ИРТМИФИ.

В набор экспериментального оборудования большинства исследовательских реакторов входят графитовые тепловые колонны (ТК), предназначенные для получения потока тепловых нейтронов со стандартным спектром (Максвелла). В процессе выведения ИР из эксплуатации возникает задача утилизации радиоактивного графита тепловых колонн. Каждая тепловая колонна содержит несколько тонн графита, уровень и состав его радиоактивного загрязнения зависят от плотности потока и спектра нейтронов, поступающих из реактора, длительности и режима облучения, конструкции ТК, качества графита и др. Общая масса облученного графита тепловых колонн российских ИР может достигать около 300 т, в мире – более 1500 т.

Содержание радионуклидов в тепловой колонне можно определить с помощью комбинации эксперимента и расчета. Измерения

проб графита, отобранных вблизи активной зоны, где наведенная активность максимальна, дадут информацию об абсолютных величинах содержания радионуклидов, а расчет изменения плотности потока нейтронов по объему ТК представит картину пространственного распределения активационных радионуклидов ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{14}\text{C}$  и др.) по графиту ТК. Из-за быстрого изменения плотности потока нейтронов по мере удаления от активной зоны изменяется наведенная активность графита, поэтому разные блоки могут относиться к разным категориям твердых радиоактивных отходов (ТРО).

В рамках данного исследования было отобрано 18 проб массой 2–5 г из двух графитовых блоков, которые находились в непосредственной близости от активной зоны, один – в левой верхней части ТК, второй – в правой нижней части. В число анализируемых нуклидов входили  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ , измерявшиеся с помощью бета-спектрометрии, и  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , содержание которых определяли методами гамма-спектрометрии на коаксиальном детекторе из особо чистого германия с эффективностью 25%. Результаты гамма-спектрометрических измерений показали, что во всех проанализированных образцах основной вклад в активность гамма-излучающих нуклидов дает  $^{60}\text{Co}$ .

Поскольку присутствующий в графите  $^{14}\text{C}$  образовался в основном из примесного и содержащегося в порах графита азота, его содержание должно быть прямо пропорционально плотности потока нейтронов, которым облучались отдельные блоки. Были проведены две серии экспериментов по измерению образцов, отобранных по всей длине тепловой колонны. Полученные результаты (рис. 1) показали, что удельная активность  $^{14}\text{C}$  экспоненциально меняется по длине тепловой колонны аналогично изменению плотности потока нейтронов. Это значит, что в общем случае для оценки активности  $^{14}\text{C}$  в тепловых колоннах нет необходимости в многочисленных измерениях, достаточно расчета изменения плотности потока нейтронов и единичных бета-спектрометрических измерений удельной активности  $^{14}\text{C}$  в образцах графита, отобранных из примыкающей к активной зоне реактора части ТК.

Используя выражение, описывающее изменение удельной активности  $^{14}\text{C}$  в тепловой колонне (рис.2), можно оценить ее среднее значение для отдельных блоков по формулам:

$$A(x) = 6,06 \cdot 10^4 e^{-0,00259x},$$

$$\bar{A}[x_1, x_2] = \frac{\int_{x_1}^{x_2} A(x) dx}{x_2 - x_1},$$

где  $A$  – удельная активность  $^{14}\text{C}$  в точке с координатой  $x$ ;  $x$  – расстояние от края активной зоны реактора;  $x_1, x_2$  – начало и конец диапазона усреднения, соответственно.

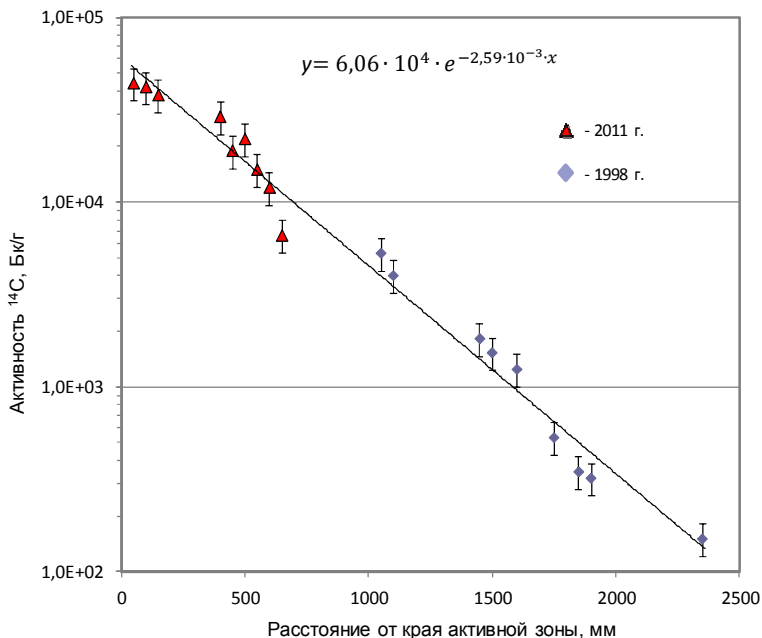


Рис.1. Распределение удельной активности  $^{14}\text{C}$  вдоль оси тепловой колонны

Согласно полученным результатам, графит тепловой колонны, облучавшийся на удалении более 1,6 м от активной зоны (что по массе составляет около 50% всей кладки ТК), имеет активность менее  $10^3$  Бк/г и попадает в категорию низкоактивных отходов.

Таким образом, результаты измерений образцов графита из головной части тепловой колонны хорошо согласуются с полученными ра-

нее данными для периферийной части. Полученная зависимость удельной активности  $^{14}\text{C}$  от расстояния до центра активной зоны описывается экспонентой, как и изменение плотности потока нейтронов по длине тепловой колонны. Результаты измерений графита ТК ИРТ МИФИ показали, что около половины всей кладки относится к категории низкоактивных отходов, что упростит процедуры демонтажа, транспортировки и последующего обращения с ним. Экспериментально установленная зависимость активности  $^{14}\text{C}$  от расстояния до центра АЗ позволит значительно снизить число измерений при демонтаже, привязав результаты отдельных опытов к расчету.

**В главе 5** изложен анализ проблемы обращения с отработавшим реакторным графитом в Германии и проанализированы возможные пути ее решения.

Масштабы проблемы в Германии и России сильно различаются: масса накопленного радиоактивного графита (учитывая графит РБМК) в России в 60 раз больше, причем, в отличие от немецкого, часть его относится к категории высокоактивных отходов. Кладки некоторых ПУГР подвергались частичному разрушению с последующим ремонтом, что может препятствовать их демонтажу. Менее загрязненный графит втулок и части тепловых колонн может быть утилизирован в России путем сжигания, что невозможно в Германии по политическим соображениям. При этом законодательные и нормативные базы, регламентирующие обращение с РАО в Германии и РФ, близки, и немецкий опыт решения проблемы может оказаться полезным в российских условиях, как и российский – в Германии.

В настоящее время в Германии ведется переоборудование закрытой железорудной шахты КОНРАД глубиной более 1 км в хранилище для геологического захоронения РАО низкой и средней активности с незначительным остаточным тепловыделением. Запланированное время ввода хранилища в эксплуатацию – 2019 г., объем – 303 тыс. м<sup>3</sup>.

Для хранилища КОНРАД общее количество подлежащих захоронению  $^{14}\text{C}$ -содержащих отходов лимитировано активностью  $4 \cdot 10^{14}$  Бк ( $1,32 \cdot 10^9$  Бк/м<sup>3</sup> хранилища). Таким образом, захоронение в КОНРАДе графитовых отходов только двух реакторов, ТНТР и AVR, выбирает до 80 %  $^{14}\text{C}$ -нормы всего хранилища. Прямое захоронение (без предварительной переработки) не даст возможности

захоронить и вышеназванные объемы из-за превышения других норм и критериев КОНРАД.

Контейнер, заполненный бочками с отходами (от 18 до 26 шт.), для размещения РАО в хранилище обычно цементируют. Для обеспечения выполнения требований к контейнеру требуется цемент, обладающий тремя качествами: легкий, текучий и имеющий в затвердевшем состоянии прочность не менее 10 МПа. В большинстве случаев контейнеры заливаются геополимером.

Предлагаемая методика захоронения облученного графита в КОНРАД основывается на следующем пункте в требованиях к зацементированным отходам: *«при цементировании отходов непосредственно в контейнере и/или емкостях, подлежащих размещению в контейнеры, допускается подмешивание в цемент жидких или измельченных РАО»*, что позволяет подмешивать измельченный графит в геополимер вместо песка, входящего в стандартную рецептуру заливки.

Результаты проведенного анализа нормативных документов и исследований по выходу  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  из графита при его размоле и нагреве показывают возможность захоронения всех графитовых отходов в хранилище КОНРАД. При этом может быть достигнута значительная экономия средств, т. к. при подмешивании графита в качестве наполнителя в геополимер возможна утилизация до 4 т графита даже при максимальном количестве бочек с отходами в контейнере, причем захоронение облученного графита в данном случае обходится практически бесплатно.

Традиционным наполнителем для геополимеров является песок крупной фракции. Устойчивость к воздействию кислот и сульфатов является важнейшим фактором. Геополимер должен образовывать матрицу, удерживающую облученный графит. Алюмо-силикатная решетка геополимера обладает достаточно высокой химической стойкостью. На рис. 2 представлено сравнение растворимости трёх наиболее часто используемых сортов цемента и геополимера в соляной и серной кислоте, отчетливо демонстрирующее преимущество геополимера. Уже через 28 дней в 5%-м растворе серной кислоты цемент растворяется практически полностью, геополимер – на 10%.

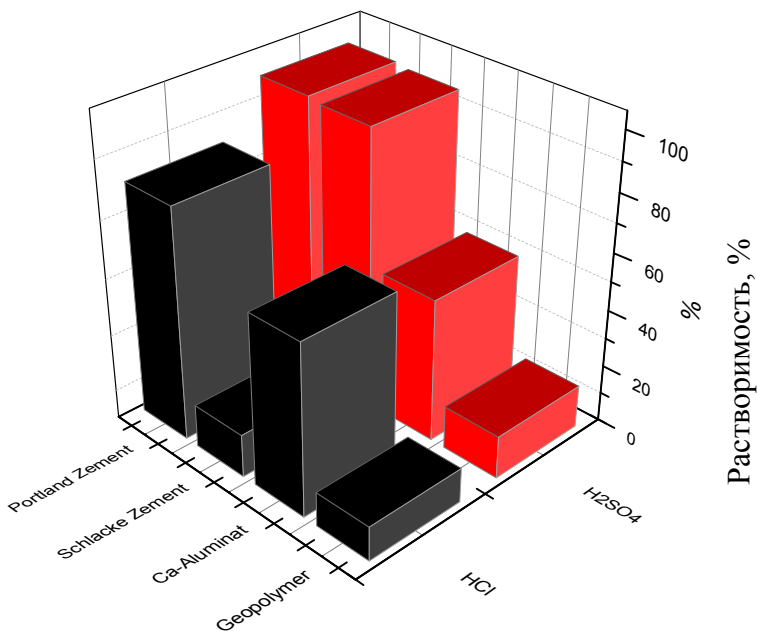


Рис. 2. Растворение [%] различных сортов цемента и геополимера в кислоте (5%-ый раствор HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

В данной работе использовался стандартный геополимер марки "TetraOpt". Изготовление образцов осуществлялось по технологии, разработанной компанией V.P.S. Engineering GmbH (Цвикау). Для специально подготовленных образцов исследовались различные физико-механические свойства (табл.3).

Видно, что исходный геополимер и геополимер с тонким графитом (образец № 3) обладают одинаковой плотностью, а плотность образца № 4 ненамного выше при пятикратном увеличении массовой доли графита в смеси. Прочность разрушения является одной из наиболее важных характеристик полученных материалов. Данная характеристика входит в список требований для захоронения забетонированных радиоактивных отходов в хранилище КОНРАД. Существующие нормы ограничивают минимальное значение прочности разрушения иммобилизирующих материалов величиной 10 МПа, что значительно меньше значений, полученных для всех исследованных смесей.



**Физико-механические свойства исследованных образцов геополимера**

№	Состав образца			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{сж}$ , МПа	$H_v$ , МПа
	Геополимер	Графит	Песок			
1	100	–	–	$1,56 \pm 0,01$	$60 \pm 10$	$320 \pm 15$
2	34	–	66	$2,12 \pm 0,01$	$83 \pm 12$	$410 \pm 30$
3	92	8	–	$1,56 \pm 0,01$	$55 \pm 20$	$280 \pm 15$
4	54	46	–	$1,71 \pm 0,01$	$28 \pm 10$	$340 \pm 15$
5	57	7	36	$1,86 \pm 0,01$	$63 \pm 6$	–
6	54	9	37	$1,89 \pm 0,01$	$66 \pm 5$	–

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

- В результате повторных опытов, проведенных с интервалом 10–12 лет, установлено отсутствие ухода <sup>14</sup>C из графитовых блоков и втулок ПУГР при хранении в нормальных условиях.

- При дроблении образцов облученного графита с последующим разделением крошки на фракции и измерением удельной активности <sup>14</sup>C и <sup>3</sup>H в каждой фракции не выявлено выхода этих радионуклидов из графита.

- Показано, что нагрев графитовых образцов до температур 600–2500 °С не приводит к заметному изменению удельной активности <sup>14</sup>C.

- В результате измерений активности графита ТК ИРТ МИФИ показано, что около половины всей кладки относится к категории низкоактивных отходов, что упрощает процедуры демонтажа, транспортировки и последующего обращения с ним.

- Предложена методика захоронения облученного графита в хранилище КОНРАД, основанная на использовании смеси геополимера и измельченного графита для цементирования бочек с РАО в контейнере вместо стандартно используемого бетона.

- Полученный результат показывает возможность захоронения графитовых отходов активности порядка до 10<sup>5</sup> Бк/г с использованием данной технологии. При условии соблюдения требований и норм хранилища КОНРАД возможно добавлять в геополимер до четырех тонн измельченного (размер частиц от 1,2 до 4 мм) графита в пропорции геополимер/графит примерно 1:1.

- Установлено, что замена песка на графит крупного помола не приводит к изменению механических свойств геополимера.

- Использование данной технологии позволяет захоронить облученный графит практически бесплатно, оплачивая только стои-

мость установки для измельчения графита и его транспортировки к месту переработки.

### Список публикаций

1.  $^{14}\text{C}$  в отработавшем графите уран-графитовых реакторов Сибирского химического комбината / Н.А. Гирке, А.В. Бушуев, А.Ф. Кожин, Е.В. Петрова, Т.Б. Алеева, В.Н. Зубарев // Атомная энергия. 2012. Т. 112. Вып. 1. С. 113–123.

2.  $^{14}\text{C}$  и другие радионуклиды в графите тепловой колонны исследовательского реактора ИРТ МИФИ / Н.А. Гирке, А.В. Бушуев, А.Ф. Кожин, Е.В. Петрова, Т.Б. Алеева, В.Н. Зубарев, А.А. Портнов. // Ядерная физика и инжиниринг. 2012. Т. 3. № 3. С. 1–6.

3. W. von Lensa, D. Vulpius, H.-J. Steinmetz, N. Girke, D. Bosbach and B. Thomauske. Treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste // Int. J. for Nucl. Power. 2011. № 4/5. P. 263–269.

4. Определение радиоактивной загрязненности графита тепловой колонны реактора ИРТ МИФИ / Н.А. Гирке, А.В. Бушуев, Е.В. Петрова, А.Ф. Кожин, Т.Б. Алеева, В.Н. Зубарев, А.А. Портнов // В сб.: Аннотации докладов научной сессии НИЯУ МИФИ–2012. Т. 1. С. 67.

5. N.A. Girke, H.-J. Steinmetz, D. Bosbach. Carbon-14 and Tritium Content in Contaminated Reactor Graphite After Long-Term Storage // In: Proc. of Waste Manag. Symp., 27.03–03.04.2011, Phoenix AZ, USA, <http://www.wmsym.org/app/2011cd/papers/11043.pdf>.

Подписано в печать 13.03.2013. Формат 60x84 1/16  
Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №

Типография НИЯУ МИФИ. 115409, Москва, Каширское ш., 31