

4. Серебряков В.В., Кириллович А.П., Жемков И.Ю. Радиационная обстановка при подготовке облученных ТВС БОР-60 к регенерации. — Там же, т. 95, вып. 2, с. 140—147.
5. Романов В.П. Дозиметрист АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Ампелогова Н.И., Симановский Ю.М., Трапезников А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. Под ред. В.М. Седова. М.: Энергоатомиздат, 1982, с. 137—156.
7. Кириллович А.П., Кобзарь И.Г., Лосев В.П. и др. Радиационная и экологическая обстановка в НИИАР и его воздействие на окружающую среду и население: Препринт НИИАР-23(826), 1991.
8. Гаргер Е.К., Одинцов А.А., Сажениук А.Д. Оценка степени растворимости радиоактивных аэрозольных частиц в имитаторах биологических жидкостей. — В сб.: Третьи Петряновские чтения, Москва, 19—21 июня, 2001. М.: РИЦ МГИУ, 2001, с. 176—186.
9. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М., Знание, 1968.
10. Серебряков В.В., Кириллович А.П., Свиридов А.Ф. и др. Радиационно-экологическая оценка безопасности подготовительных стадий регенерации ОЯТ РУ БОР-60. — В сб.: Научные труды ГНЦ РФ НИИАР, 2002, вып. 5, с. 302—311.

Поступила в Редакцию 13.08.03

УДК 666.764.2 + 666.97.4.2: 621.039.58

ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТОПЛИВА И ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЯЖЕЛОЙ АВАРИИ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

*Минеев В.Н., Власов А.С., Паришин А.П., Мельников С.А., Шульгин А.С.,
Зейгарник Ю.А., Вальяно Г.Е., Акопов Ф.А. (ОИВТ РАН),
Трактеев О.М. (РНЦ «Курчатовский ин-т»),
Стефановский С.В. (ГУП МосНПО «Радон»)*

Известно, что основными составляющими минералов, содержащих уран и редкоземельные элементы, являются TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaO и Al_2O_3 [1]. В лабораторных условиях при кристаллизации из расплава эти вещества способны изоморфно связывать уран и актиноиды в минералоподобные матрицы, которые обладают высокой изоморфной емкостью.

Выполненные ранее исследования [2] подтвердили возможность использования соединений на основе TiO_2 в качестве жертвенных материалов внешней ловушки ядерного реактора, так как они позволяют:

увеличить объем расплава и тем самым эффективную поверхность теплообмена расплава со стенками ловушки;

снизить общий уровень температуры в расплаве;

обеспечить полное окисление циркония;

осуществить инверсную стратификацию или в предельном случае гомогенизацию оксидной и металлической составляющих расплава;

предотвратить контакт воды и стали, создающий угрозу парового взрыва и интенсивную генерацию водорода.

Одновременно с этим жертвенные материалы на основе TiO_2 при охлаждении расплава в ловушке образуют минералоподобные матрицы, связывающие топливо и продукты деления. Например, при охлаждении расплава, состоящего из ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , BaO и CaO , образуются перовскит, цирконолит, голландит [2].

Целью настоящей работы являлось:

изучение процесса образования минералоподобных матриц при охлаждении модельного расплава, содержащего диоксид урана и жертвенный материал на основе TiO_2 ;

анализ свойств образующихся веществ;

изучение взаимодействия смеси расплав—жертвенный материал с огнеупорным покрытием ловушки из диоксида циркония — лучшего огнеупора для этой цели [3, 4];

анализ возможных вариантов практического применения разработанного жертвенного материала.

Очевидно, что количество и состав жертвенного материала должны определяться химическим составом и свойствами расплава активной зоны ядерного реактора, задать который с достаточной степенью точности в настоящее время не представляется возможным из-за большого числа неопределенных факторов, влияющих на его формирование, прежде всего неопределенности количества неокисленного циркония, поступающего в ловушку вместе с расплавом. По этой причине для выполнения необходимых расчетов и экспериментальных исследований был выбран некий условный модельный расплав, который должен создавать наиболее напряженные условия работы жертвенного материала в ловушке и содержать максимально возможное количество топлива и продуктов деления, подлежащих иммобилизации. Этот расплав был выбран на основании анализа результатов расчета различных сценариев тяжелых аварий ВВЭР-1000 [5] и может содержать следующие основные компоненты, т: UO_2 75, Zr 17,4, ZrO_2 6,2, сталь 100, Cs 0,275, Sr 0,44, Pu 0,616, Zr 0,151, Am 0,007.

Поскольку в настоящее время выход продуктов деления на различных стадиях тяжелой аварии известен с некоторой неопределенностью, в качестве консервативной оценки были использованы данные об их содержании в топливе ВВЭР-1000 после 3-летней кампании. При этом в рассмотрение были включены только биологически наиболее значимые и легковыщелачиваемые нуклиды.

Экспериментальное исследование взаимодействия модельного расплава и жертвенного материала на основе TiO_2 . Для оценки возможности образования минералоподобных матриц в условиях их совместного охлаждения была выполнена серия плавов на воздухе. Эксперименты проводили с использованием индукционной печи с рабочей частотой 1,76 МГц в тиглях из фианита (диоксида циркония, легированного Y_2O_3 молярной долей 6%, плотностью до $4,4 \text{ г/см}^3$, открытой пористостью 20%). Размеры зерен фианита, из которых изготовлен тигель, составляли от 0,6 мкм до 2 мм. Размеры тигля, мм: наружный диаметр 120, толщина стенок 15, толщина дна 20.

Для изготовления модельного расплава в тигель засыпали шихту в виде смеси порошков, на 40% состоящую из компонентов расплава, %: нержавеющая сталь X18N10T 50,4, UO_2 37,8, Zr 8,8, ZrO_2 3 и на 60% из компонентов жертвенного материала, %: ZrO_2 54,1, TiO_2 24, Al_2O_3 11,8, BaO 6,3, CaO 3,9. Все вещества были марки х.ч.

Средний размер частиц порошков 10 мкм. Скорость нагрева смеси до 2500—2700 К составляла 400 град./мин, скорость охлаждения до 1000 К — не ниже 1000 град./мин. Расплав выдерживали в течение 1 ч на воздухе при постоянной температуре его поверхности 2500—2700 К.

После охлаждения тигель с затвердевшим в нем расплавом разрезали по двум скрещенным диаметрам, исследовали структуру полученных образцов в видимом свете и анализировали радиографическое изображение. Химический состав и распределение веществ в образце исследовали с помощью анализатора «Самебах-MS-46» — диаметр зонда 3 мкм, ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока пучка 10^{-7} А, аналитические линии: K_α для Fe, Ti, Ca, Al, L_α для Zr, M_α для U, срез покрывали углеродом.

Фазовый состав образцов определяли с помощью дифрактометра «Дрон-3М», излучение — CuK_α , диапазон измерения 2θ ($5\text{--}60^\circ$). Для анализа материалов приготавливали порошки дроблением разных частей образцов. Навески смесей для плавки были равны 300, 400 и 600 г. В процессе плавки отмечено интенсивное выделение газов и циркуляция расплава. В опытах с навесками 400 и 600 г произошло оплавление верхних кромок тиглей и попадание некоторого дополнительного количества легированного ZrO_2 и Y_2O_3 в расплав.

Свойства закристаллизованной смеси расплава и жертвенного материала. Анализ результатов экспериментов показал, что фазовый состав не однороден по объему слитков. В областях, граничащих с тиглем, доминирует фианитовая фаза, переходящая в расплав вследствие коррозии стенок тигля. В средней и верхней части слитков преобладает кубический твердый раствор флюоритовой структуры на основе ZrO_2 и UO_2 — природный аналог минерал тажеранит $(\text{Ca}, \text{Zr}, \text{U}, \text{Ti})\text{O}_{2-x}$ с включением мелких частиц алюмотитаната железа типа ульвошпинели $\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_4$ и вюстита $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Известно, что обнаруженные минералоподобные матрицы являются эффективными иммобилизаторами топлива, продуктов деления и коррозии. По объему слитков обнаружены металлические корольки, состоящие на 96% из железа (остальное Ni, Cr, Si). Средняя плотность оксидной составляющей слитков (размельченный порошок с частицами размером $< 0,4$ мм и очищенный от железа) равна $4,2 \text{ г/см}^3$, что примерно соответствует плотности отмеченных минералов. Оксид урана распределен по всему объему слитков, что подтверждается данными радиографического анализа. Все образцы имели черный цвет, характерный для данных минералов. Эрозию керамики по центру дна тигля не обнаружили, хотя в аналогичных условиях, но без жертвенного материала она составляла не менее 2,5 мм. Подобный результат наблюдали при взаимодействии диоксидциркониевого бетона с оксидным расплавом, содержащим UO_2 [6]. Эрозия боковых поверхностей керамических тиглей и части дна, прилегающей к боковой поверхности тигля, за счет плавления керамики составила 6—10 мм. Теплофизические свойства керамики зависят от степени ее пропитки расплавом оксидов, что необходимо учитывать при расчете теплового состояния ловушки с огнеупорным покрытием [7].

Особо отметим, что в условиях эксперимента была достигнута в достаточной степени гомогенная макроструктура смеси расплава и жертвенного материала. Известно, что при нагревании расплава током высокой частоты его температура изменяется вдоль радиуса, сам расплав под действием вихревых токов и конвекции подвергается интенсивному перемешиванию. Оценка разности температуры в расплаве вблизи внутренней поверхности тигля и в его центре составляла не более 200° . Расчетная частота циркуляции частиц расплава около боковой поверхности тигля вверх и вниз вдоль оси тигля составила $\sim 0,05$ Гц.

Не исключено, что интенсивная естественная конвекция в реальных ловушках с числом Релея (отношение сил плавучести к вязким силам, характеризующее интенсивность естественной конвекции) примерно 10^{15-16} содействовала гомогенизации расплава.

Анализ возможных вариантов практического применения разработанного жертвенного материала. При взаимодействии жертвенного материала с расплавом может образовываться либо гомогенная смесь, либо смесь со стратифицированной структурой (с нижним или верхним расположением слоя оксидов). Очевидно, что организация отвода тепла должна учитывать предполагаемую структуру расплава.

В проекте ловушки для Тяньваньской АЭС (Китай) помимо наружного охлаждения корпуса ловушки должна охлаждаться поверхность расплава водой сверху без угрозы парового взрыва, так как предполагается, что после завершения процесса инверсной стратификации оксиды окажутся сверху, металлическая часть расплава опустится вниз [8]. Предлагаемый жертвенный материал на основе TiO_2 отвечает требованиям, которые предъявляют к жертвенному материалу, используемому в этом проекте на стадии управления аварией. К тому же он имеет полезное дополнительное свойство – способность иммобилизовать радионуклиды. За счет этого все последующие технологические операции, предпринимаемые на этапах охлаждения, выдержки, транспортировки и захоронения материалов застывшего расплава, должны существенно упроститься. Сказанное относится и к расплаву, который застыл на большой площади в ловушках (проект EPR), где также предполагается реализовать инверсную стратификацию смеси расплава и жертвенного материала [4].

Расчетные оценки объемного распределения компонентов расплава базируются на информации об их плотности с учетом образования новых веществ. Однако такие оценки затруднены ограниченностью данных о взаимной растворимости компонентов и отсутствием необходимой диаграммы состояния системы.

Для эффективной работы ловушки образование гомогенной структуры расплава во многих отношениях является более предпочтительным вариантом, так как в этом случае снижается максимальная плотность теплового потока к стенкам ловушки, снижается вероятность парового взрыва, резко уменьшается интенсивность эрозии огнеупорных материалов ловушки.

Наблюдаемый процесс циркуляции и перемешивания расплава и образования почти гомогенной структуры материала после затвердевания позволяет надеяться на возможность создания условий для реализации гомогенной структуры расплава в ловушке. Интенсивная естественная конвекция в ловушке сочетается с выравниванием плотности оксидной и металлической составляющих и изоморфизмом жертвенного материала на основе TiO_2 , его склонностью к захвату большинства присутствующих в расплаве элементов с образованием искусственных минералоподобных матриц.

Состав жертвенного материала следует выбирать, учитывая специфику работы заданного типа ловушки. Нельзя исключить применение жертвенных материалов, позволяющих синтезировать заданный набор геологических структур. К числу таких структур можно отнести, кроме кубического твердого раствора флюоритовой структуры (тажеранита), пироксид, рутил, бадделит, голландит, перовскит, цирконолит [1].

Исследования могут быть продолжены в рамках инновационных проектов INPRO (Россия) и «Поколение IV» (США) [9].

Авторы выражают благодарность О.А. Городкову за проведение опытов и М.Ю. Гурвичу за изучение химического состава и распределения элементов в образцах.

Настоящая работа выполнена при подготовке предложения по проекту МНТЦ 1974.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефановский С.В., Никонов Б.С., Омеляненко Б.И. и др. Искусственные плавные материалы на основе цирконолита для иммобилизации радиоактивных отходов. — Физика и химия обработки материалов, 1997, № 6, с. 111—117.
2. Минеев В.Н., Акопов Ф.А., Власов А.С. и др. Оптимизация состава материалов внешних ловушек ядерных реакторов. — Атомная энергия, 2002, т. 93, вып. 5, с. 348—357.
3. Акопов Ф.А., Акопян А.А., Барыкин Б.М. и др. Взаимодействие компонентов расплава с диоксидциркониевой керамикой. — Там же, 1996, т. 81, вып. 5, с. 468—471.
4. Nie M. Application of sacrificial concrete for retention and conditioning of molten corium in EPR melt retention concept. — In: Proc. of OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability, Karlsruhe, 15—18 Nov., 1999, p. 527—534.
5. Тяжелые аварии на ВВЭР-1000 для четвертого блока Балаковской АЭС. Отчет ИАЭ по проекту TASIC R2.06/95, 1998.
6. Смольянинов Н.А. Практическое руководство по минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1955.
7. Минеев В.Н., Акопов Ф.А., Петров В.А. и др. Оценка тепловых режимов плоской ловушки из диоксидциркониевой керамики при тяжелой аварии реактора. — Атомная энергия, 2001, т. 91, вып. 1, с. 13—19.
8. Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Грановский В.С. и др. Концепция локализации расплава кориума на внекорпусной стадии запроектной аварии АЭС с ВВЭР-1000. — Теплоэнергетика, 2001, № 9, с. 27—35.
9. Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.В., Гагаринский А.Ю. и др. Будущее ядерной энергетики: энергия, экология, безопасность. — Атомная энергия, 2002, т. 93, вып. 5, с. 328—342.

Поступила в Редакцию 29.04.03

УДК 621.039.8.002:621.039.554

ВОЗМОЖНОСТИ НАРАБОТКИ РАДИОНУКЛИДОВ НА АЭС С РБМК

*Борщев В.П., Жуков И.В., Мельников О.П., Рождественский М.И.,
Черкашов Ю.М. (НИКИЭТ), Бурлаков Е.В., Кватор В.М. (РНЦ «Курчатовский ин-т»),
Горбунов Е.К., Лебедев В.И., Фурсов А.Н., Шевченко В.Г. (Ленинградская АЭС),
Кузнецов В.Ю., Миронов Ю.И., Романенко В.И., Ряховских В.И.
(Московский завод полиметаллов)*

Наряду с основным назначением в РБМК можно облучать материалы для придания им новых свойств и получения разных радионуклидов. Это обусловлено возможностью одновременного облучения разных образцов, наличием многих мест облучения в активной зоне и вблизи нее, плотностью потока нейтронов, его спектром и равномерностью распределения, использованием для облучения, в основном, нейтронов утечки и возможностью загрузки и выгрузки образцов на работающем