

УДК 621.039.532.21

ФИКСАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ОБЛУЧЕННЫХ БЛОКАХ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

*Платонов П.А., Штромбах Я.И., Чугунов О.К., Лобанов Н.С.,
Александров В.П., Алексеев В.М., Семочкин В.М., Денисов В.А.,
Кочкин В.Н. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

Актуальность постановки и решения задачи по обращению с облученными блоками реакторного графита диктуется необходимостью выработки концепции и методов дальнейшего обращения с ними в процессе вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов. Во всех странах, имеющих развитую ядерную технологию, прорабатываются социальные, экологические, технические и финансовые аспекты этой проблемы, в том числе и различные варианты обращения с облученным графитом уран-графитовых реакторов после их останова [1]. В нашей стране имеется несколько десятков энергетических и промышленных уран-графитовых реакторов, в каждом из которых размещается около 1000 м³ графитовых блоков и других деталей активных зон, подвергающихся интенсивному нейтронному и γ -облучению в процессе многолетней эксплуатации.

В настоящей статье описываются исследования по фиксации радионуклидов хладоотверждающим консервантом «атомик» в образцах графита марки ГР-280 из извлеченной из 3-го энергоблока Ленинградской АЭС графитовой колонны после 17 лет эксплуатации. Графитовые блоки в результате разрыва технологического канала и попадания в кладку части топливной композиции из разгерметизировавшейся ТВС были загрязнены (в основном, с поверхности) продуктами деления и топливом.

Предлагаемый консервант является опытной разработкой (ТУ 2257-18826195-01). Он содержит эпоксидный олигомер, уплотненный гстероциклическим альдегидом фуранового ряда, наполнителем и целевой добавкой. Состав отверждается в присутствии специальных ароматических аминов.

Впервые в нашей стране проведены исследования возможности фиксации радионуклидов с помощью консерванта «атомик» методом пропитки реальных образцов реакторного графита, извлеченных из кладки РБМК. Пропитывали образцы консервантом при разряжении 20—30 мм вод. ст. с последующей опрессовкой давлением ~ 0,1 МПа. Испытания на выщелачивание проводили в дистиллированной воде после выдержки в течение 24 мес при температуре 20±2 °С и в течение 12 мес при 50 °С. Выхода из законсервированных образцов радионуклидов в пробах воды не выявлено. Испытания будут продолжены до 2003 г.

При использовании консерванта для фиксации радионуклидов необходимо быть уверенным в том, что его свойства длительное время в условиях воздействия радиации не изменятся. Для обоснования применения «атомика» в качестве консерванта радионуклидов была исследована его радиационная стойкость. При этом были получены данные о влиянии дозы γ -облучения на изменение физико-механических свойств и радиационное газовыделение. Для испытаний использовали консервант без наполнителя и с наполнителем (20% сажи).

Физико-механические испытания. Для оценки радиационной стойкости консерванта были исследованы прочность при сжатии, деформация разрушения и модуль упругости. Кроме того, консервант визуально осматривали на наличие появления трещин, сколов и т.д. Максимальная экспозиционная доза γ -облучения составляла 30 000 Мрад. При этой дозе облучения образцы консерванта сохраняли целостность, не имели трещин.

Как следует из анализа табл. 1, уменьшение прочности образцов консерванта наблюдается только при дозе облучения более 15 000 Мрад, что по предварительным оценкам в пересчете на среднюю удельную активность кладок РБМК равно 300—500 годам выдержки.

Т а б л и ц а 1. Изменение прочностных характеристик образцов консерванта при облучении

Номер образца	Доза облучения, Мрад	Прочность, кг/см ²	Деформация разрушения, %	Модуль упругости, кг/см ²
С наполнителем				
1	0	750	32	8750
2	700	750	30	9400
3	7000	800	17	12 000
	10 000	770	17	13 000
4	15 000	820	10	—
5	25 000	250	2,5	10 000
6	30 000	190	2,5	7600
Без наполнителя				
1	0	> 700	> 50	4500
2	700	> 700	> 45	4700
3	7000	800	10	10 000
4	10 000	750	10	11 500
5	15 000	700	—	—

Радиационное газовыделение. Исследования проводились при 20 ± 2 °С на манометрическом стенде, смонтированном при кобальтовой гамма-установке. Стенд был оснащен высокочувствительным дифференциальным датчиком давления «Сапфир» и газовым хроматографом. Кинетику радиационного газовыделения оценивали путем контроля изменения давления в ампульном устройстве с исследуемым образцом манометром «Сапфир» (погрешность измерения $\sim 1,3$ Па) в процессе облучения. Радиационно-химический выход газообразных продуктов радиолиты рассчитывали по формуле

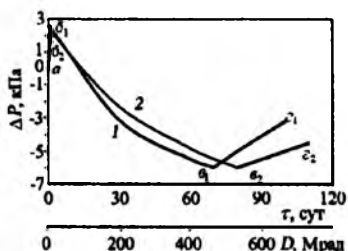
$$G_{\text{газ.выд}} = \Delta P \cdot 10^{-4} V / m \Delta \tau j,$$

где ΔP — изменение давления (мм вод. ст.) во временном интервале $\tau_1 - \tau_2$ (сут); V — объем ампульного устройства, см³; m — масса образца, г; j — мощность дозы облучения, Мрад/сут.

Когда ампульное устройство с образцом заполнено воздухом, эффект изменения давления с дозой облучения обусловлен в начале эксперимента двумя процессами: радиационным газовыделением, обуславливающим рост давления в объеме, и радиационным окислением, приводящим к снижению давления в свободном объеме ампульного устройства и увеличению массы образца. Радиационно-химическое поглощение

кислорода в ампульном пространстве ($\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$) может быть рассчитано по формуле $G_{\text{п}} = G_{\text{п+г}} - G_{\text{г}}$.

Результаты исследования радиационного газовыделения при γ -облучении из образцов консерванта приведены на рис. 1. Кривые 1, 2 показывают изменение давления в герметичном ампульном устройстве, заполненном воздухом при атмосферном давлении, свободным объемом 165 см³ с образцом консерванта «атомик» без наполнителя в виде стержня диаметром 10,07 и длиной 132,1 мм, массой 12,2376 г (1) и с наполнителем в виде стержня диаметром 10,31 и длиной 118,5 мм, массой 14,3303 г (2). Из анализа рис. 1 видно, что сразу после начала облучения консерванта в воздушной среде происходит резкое увеличение давления в ампульном



Р и с. 1. Изменение давления в герметичном ампульном устройстве, заполненном воздухом при атмосферном давлении, с образцом консерванта «атомик» без наполнителя (1) и с наполнителем (2) при мощности дозы γ -излучения 80,2 рад/с (6,9 Мрад/сут)

устройстве с образцом (участки ab_1 на кривой 1, ab_2 на кривой 2). Этот эффект может быть объяснен радиационно-стимулированной десорбцией газообразных продуктов с поверхности образца и ампулы. Затем следует монотонное с замедляющейся скоростью снижение давления: участок b_1a_1 на кривой 1, a_2c_2 на кривой 2.

Результаты эксперимента показывают, что скорость поглощения кислорода в свободном объеме ампулы сначала значительно превосходит скорость выделения в свободный объем газообразных продуктов радиолиза из образца. В результате наблюдается уменьшение давления в ампуле. По мере расходования кислорода на радиационное окисление образца уменьшается его концентрация в свободном объеме, что выражается в снижении скорости падения давления. Когда значительная часть кислорода израсходована, становится заметным радиационное газовыделение, которое сопровождается линейным ростом давления в ампуле. Из анализа этих же кривых следует, что радиационно-химическое газовыделение из консерванта с наполнителем в среде, обедненной кислородом, в 1,8 раза меньше ($8,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$), чем из материала без наполнителя ($1,56 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$). Скорость радиационно-химического поглощения кислорода образцом консерванта с наполнителем в начале облучения (0—50 Мрад) также в 1,5 раза меньше, чем без него.

Эксперименты по исследованию кинетики радиационного газовыделения в ампульном устройстве, заполненном воздухом при атмосферном давлении, проведены до дозы облучения 700 Мрад. После окончания испытаний давление в ампульном устройстве с исследуемыми образцами было ниже, чем в начале эксперимента (см. рис. 1, кривые 1, 2, точки r_1, r_2), т.е. было поглощено больше кислорода из воздушной среды свободного объема ампулы, чем выделилось в него газов радиолиза из образца. Это сказалось и на изменении массы образцов. Так, масса образца без наполнителя до облучения составляла 12,2376 г и 12,2600 г после облучения до дозы 700 Мрад. Масса образца с наполнителем увеличилась с 14,3303 до 14,3366 г. Линейные размеры образцов при этой дозе не изменились.

Проведены испытания на радиационное газовыделение консерванта «атомик» с содержанием сажи 20% в вакууме. Ампульное устройство предварительно вакуумировали до давления $\sim 1,3$ Па. Использовали образец в виде стержня диаметром 11, длиной 115 мм, массой 14,7725 г. Испытания проводили в два этапа. На первом контролировали изменение давления в ампульном устройстве без облучения (рис. 2) до тех пор, пока не устанавливалось постоянное давление, на втором этапе контролировали изменение давления при облучении. Из анализа кривой следует, что сразу после начала облучения в течение 10—12 ч наблюдался резкий рост давления (участок ab), после чего давление газов радиолиза в ампульном устройстве возрастало с постоянной скоростью в течение всего периода радиационных испытаний 50 сут. Резкий рост давления в начальный период облучения связан с радиационно-стимулированной десорбцией газообразных продуктов с поверхности образца и ампулы. Рассчитанный на участке bc линейного роста давления радиационно-химический выход газообразных продуктов радиолиза в вакууме составляет $12 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$, т.е. выше, чем из того же материала в воздушной среде после значительного выгорания кислорода воздуха в свободном объеме ампулы ($8,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$).

После облучения образца консерванта до дозы 300 Мрад был проведен хроматографический анализ газовой среды в герметичном ампульном устройстве с помощью хроматографа модели 3700-04. Целью хроматографического анализа являлось определение состава газообразной смеси, выделенной из образца консерван-

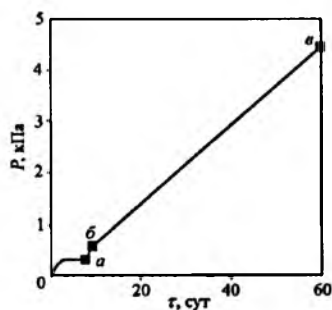


Рис. 2. Изменение со временем давления в предварительно вакуумированном герметичном ампульном устройстве с образцом компаунда «атомик» с наполнителем при средней мощности дозы облучения 5,8 Мрад/сут

та после γ -облучения до дозы 300 Мрад в ампульное устройство ($P_{\text{нач}} = 1,3$ Па). Для более высокой точности измерения ампулу с образцом перед отбором проб для хроматографического анализа заполняли аргоном до $P_{\text{абс}} = 120$ кПа. Установлено, что основным продуктом радиационного газовойделения является водород (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Результаты хроматографического анализа состава газа, % по объему

Номер пробы	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	98,6	Нет	Следы	Нет	1,4	Нет
2	95,5	Нет	Нет	Нет	4	Нет
3	97,9	Нет	Нет	Нет	2,1	Нет
4	96,7	Нет	Нет	Нет	3,3	Нет

Выщелачивание. Исследование степени выщелачивания дистиллированной водой α -, β -, γ -излучающих нуклидов из законсервированных образцов реакторного графита проводили при 20 и 50 °С. Для испытаний были использованы пять образцов реакторного графита кубической формы, загрязненных радионуклидами, из них четыре образца были пропитаны консервантом. На два из четырех образцов был дополнительно нанесен второй тонкий слой консерванта путем погружения в него (табл. 3). Исследования при комнатной температуре с пятью указанными образцами графита проводили в течение 1 года в соответствии с общепринятой методикой [2]. Образцы графита помещали в стеклянные контейнеры с дистиллированной водой, количество которой было таким, чтобы высота слоя над образцом составляла ~ 50 мм. Периодически через 1, 2, 3 и 12 мес после начала эксперимента образцы извлекали из контейнеров и измеряли радиационные характеристики воды и образцов на α -излучение прибором СПАР с эталоном ²³⁹Pu, β -излучение — прибором «Краб» с эталоном ⁹⁰Sr, γ -излучение — прибором ДРГ-05М с эталоном ¹³⁷Cs. Суммарную γ -активность дистиллированной воды определяли спектральным анализом на гамма-спектрометре фирмы ОРТЕК (табл. 4—7). Строго говоря, оценить точно уровни α -, β -, γ -излучения в таких экспериментах сложно, и такая задача на данном этапе работы не ставилась. По существу в экспериментах определяли относительное изменение активности на поверхности образцов и в пробах воды при одинаковой геометрии измерений с использованием эталонных источников.

Т а б л и ц а 3. Характеристики законсервированных (первых четырех) и незаконсервированного (последний) образцов реакторного графита

Номер образца	Масса до пропитки, г	Площадь поверхности, см ²	Масса после пропитки, г	Масса слоя, г	Толщина слоя, мм	Режим дополнительной термообработки
1	46,431	56,25	49,3368	2,9058	0,516	80—85 °С, 12 ч
2	43,8460	58,2	46,6568	2,8108	0,582	Нет
3	49,6207	60,42	54,368	4,7473	0,785	80—85 °С, 12 ч
4	52,1575	61,16	56,907	4,7495	0,765	Нет
5	44,4550	53,9		0	0	Нет

Примечание. Образцы 3, 4 после вакуумной пропитки были еще раз покрыты тонким слоем консерванта.

Т а б л и ц а 4. Радиоактивность дистиллированной воды и выход радионуклидов, Бк/на пробу

Время контакта образца 5 с водой, мес	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co	Суммарная
1	0,15	1,58	Нет	1,74
2	3,0	6,0	Нет	9,0
3	2,7	6,6	Нет	9,3
12	3,9	10,7	0,5	15,1

Т а б л и ц а 5. Изменение радиационных характеристик образца графита 5

Активность, Бк		
α	β	γ^*
$5,8 \cdot 10^2$	Время контакта образца с водой 1 мес	
	$2,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$
$7 \cdot 10^2$	2 мес	
	$2,9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$
$1,3 \cdot 10^3$	Время контакта образца с водой 3 мес	
	$4,8 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^3$
$1,7 \cdot 10^3$	12 мес	
	$7,1 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$

*По суммарной активности $^{134,137}\text{Cs}$.

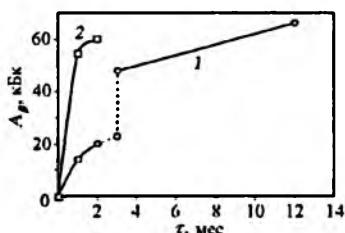
Т а б л и ц а 6. Характеристика образцов графита

Номер образца	Излучение		
	α , Бк	β , Бк	γ , мкР/с
Исходное состояние			
1	8	2,1	34
2	5	3,9	44
3	—	2,6	30
4	—	2,6	34
5	150	6,0	75
После 30 сут			
1	11,5	2,1	34
2	6,6	3,9	44
3	—	2,6	30
4	—	2,6	34
5	150	5,8	66
После 60 сут			
1	15	2,1	34
2	8	3,9	44
3	—	2,6	28
4	—	2,6	30
5	150	5,7	66
После 90 сут			
1	15	2,1	35 *
2	10	3,9	38
3	—	2,6	28
4	—	2,6	30
5	150	5,2	61
После 1 года			
1	20	1,5	24
2	10	2,0	32
3	—	2,6	20
4	—	1,5	25
5	250	5,2	46

Примечание: 1. Мощность дозы γ -излучения измеряли на расстоянии 0,5 м от образца и пересчитывали в активность. 2. Для образцов 1, 2 внешний осмотр выявил точки, не покрытые слоем консерванта, что и отразилось на выходе радионуклидов.

Т а б л и ц а 7. Изменение радиационных характеристик образца графита 6

Активность, Бк		
$\alpha, 10^2$	$\beta, 10^4$	$\gamma, 10^{5*}$
1,0	Время контакта образца с водой 1 мес	
	5,7	1,1
1,1	Время контакта образца с водой 2 мес	
	6,1	1,5

*По суммарной активности $^{134,137}\text{Cs}$.Р и с. 3. Выщелачивание β -излучающих радионуклидов из не пропитанных консервантом образцов реакторного графита при комнатной температуре (1) и 50 °C (2)

Источников для доверительной вероятности 0,95 составляют 2 и 1,7% соответственно. Из образцов графита № 1—4 выход радионуклидов не наблюдался.

Исследования при 50 °C проводили по описанной методике с шестью образцами реакторного графита. Пять образцов были прежние, удельная α -, β -, γ -активность образца 6 массой 35,665 г без нанесения консерванта такова, Бк: 10,2, $2 \cdot 10^5$, $1,2 \cdot 10^7$ соответственно. Из сравнения полученных характеристик видно, что образец 6 имел меньшую α -, β -, γ -активность. Тем не менее исследования показали, что степень выщелачивания радионуклидов из образца 6 при 50 °C выше, что особенно заметно по β -активности (см. табл. 7).

Известно, что при исследовании выхода радионуклидов в нейтрально-водных средах приходится считаться с их сорбцией на поверхностях химической посуды, что приводит к искажению результатов. Чтобы получить достоверные конечные результаты исследований, водные фракции подкисляли азотной кислотой, затем растворы упаривали до определенного объема, из которого отбирали пробы. Такие операции продлевали дважды: после 3-месячного и годового цикла исследований в части работы с дистиллированной водой комнатной температуры. Скачкообразное увеличение интенсивности β -излучения дистиллированной воды с образцом 5 после 3-месячного цикла исследований связано именно с этим обстоятельством.

Закключение. Исследования по оценке радиационной стойкости консерванта «атомик» показали, что уменьшение прочности образцов консерванта наблюдается только при дозе облучения более 15 000 Мрад, что по предварительным оценкам в пересчете на среднюю удельную активность кладок РБМК составляет время хранения 300—500 лет. Радиационно-химический выход газообразных продуктов радиолитиза в вакууме из образцов консерванта составляет $12 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{рад})$, хроматографический анализ состава выделяющихся газов показал, что это в основном водород.

Эксперименты позволили установить, что из образцов извлеченного из реактора графита выщелачиваются α -, β -, γ -излучающие радионуклиды, причем этот процесс идет постоянно. В результате пропитки консервантом «атомик» облученных образцов графита выделение радионуклидов не наблюдалось при 20 °C в течение 2 лет, при 50 °C — в течение одного года. Испытания продолжаются.

Исследования показали возможность использования консерванта «атомик» для фиксации радионуклидов в блоках и других деталях графитовой кладки выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС. РАН, Уральское отделение. Екатеринбург, 1994.
2. Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. ГОСТ 29114-92.

Поступила в Редакцию 11.03.02

УДК 621.039.75.16

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАДИАЦИОННЫХ И ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ГЛУБИННОМ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ

Ларин В.К., Зубков А.А., Балахонов В.Г., Сухоруков В.А.

(Сибирский химический комбинат), Жиганов А.Н., Носков М.Д., Истошин А.Д., Кеслер А.Г. (Северский государственный технологический институт)

Один из способов обращения с жидкими радиоактивными отходами — удаление в глубокозалегающие геологические формации [1]. При этом в пласте-коллекторе образуется сложная система из отходов, пластовой воды и вмещающей породы, в которой протекают взаимосвязанные гидродинамические, геохимические и термодинамические процессы. Для безопасного подземного захоронения необходимо прогнозировать изменение состояния пласта-коллектора в процессе удаления отходов, в первую очередь, распределение радионуклидов и изменение температуры. Вследствие сложности и нелинейности происходящих в пласте-коллекторе процессов адекватным способом их описания является математическое моделирование.

В последние годы было создано несколько различных моделей, предназначенных для расчета температурного поля при глубинном захоронении жидких радиоактивных отходов, например, [2—5]. Однако в этих моделях принимаются существенные упрощения, снижающие точность полученных результатов. Например, не учитываются потери тепла в окружающие пласт породы, принимаются приближения идеального вытеснения или смешения, не рассматриваются процессы сорбции и десорбции компонентов отходов и др. В настоящей работе представлена комплексная математическая модель, более полно описывающая процессы массо- и теплопереноса в пласте-коллекторе и позволяющая повысить точность расчетов миграции радионуклидов и динамики температурного поля при захоронении. В качестве примера приведены результаты моделирования процессов, происходящих в ближней зоне нагнетательной скважины на полигоне глубинного захоронения Сибирского химического комбината.

Математическая модель. В модели рассматривается удаление отходов в горизонтальный пласт. Их фильтрация происходит по проницаемым пропласткам суммарной мощностью H^* . Мощность водоносного пласта H определяется как проницаемыми пропластками, так и находящимися между ними непроницаемыми пропластками. Горизонтальные размеры пласта-коллектора предполагаются намного большими его мощности H , поэтому в модели принимается приближение плановой фильтрации. При расчете фильтрации отходов и массопереноса радионуклидов учитывается эффективная гидродинамическая мощность пласта H^* . Непроницаемые пропластки увеличивают эффективную теплоемкость системы, поэтому при расчете динамики теплового поля принимается полная мощность пласта H . Гидродисперсия описывается в рамках приближения двойной пористости [6], согласно которому пространство пор проницаемых пропластков разделяется на проточные и застойные поры, содержащие подвижную и