

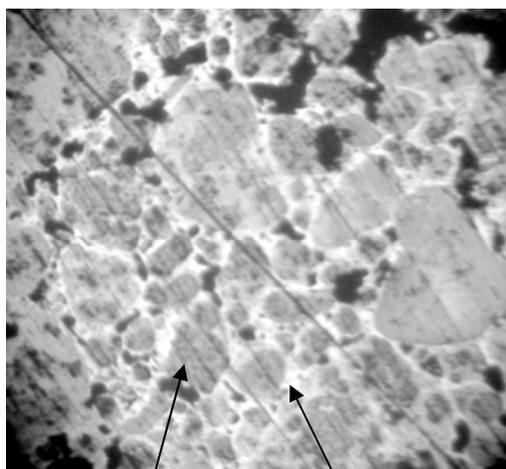
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Ю. Саенко, В.В. Гуйда, Е.В. Гурина
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: Igor@kipt.kharkov.ua; тел/факс +38(057)335-39-83

Экспериментально подтверждена принципиальная возможность иммобилизации золы, полученной при сжигании радиоактивных отходов, в пироуглеродной матрице. Предложенная методика позволяет в едином процессе реализовывать многоступенчатую иммобилизацию ТРО в пироуглеродной матрице, а затем и в прочном наружном контейнере из углерод-углеродного композиционного материала, что обеспечивает высокую степень надежности. Представлены основные физико-механические характеристики композиции «зола–пироуглерод». Основным отличием предложенной методики от остальных является обратимость такой инкапсуляции, что позволяет использовать ее как для постоянного, так и для временного хранения радиоактивных отходов.

ВВЕДЕНИЕ

Графитовые материалы нашли широкое применение в ядерной технике. Искусственный (промышленный) графит использовался в первых ядерных реакторах и до сих пор не утратил своей перспективности для использования в реакторах различных типов. Всеми преимуществами традиционных графитовых материалов обладают и углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), полученные методами газозафазного уплотнения. ГСП (графит на пироуглеродной связке) представляет собой композит, в котором в качестве наполнителя используется порошок промышленного графита, а матрицей выступает пироуглерод. Типовая структура материала показана на рис. 1.



Наполнитель Матрица

Рис. 1. Структура графита ГСП

Графиты ГСП заслуженно признаны наиболее радиационно-стойкими графитами на территории бывшего СССР. Какой-либо деградации свойств графита ГСП до исследованного флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ не наблюдалось [1]. Как видно из рис. 1, плотная пироуглеродная матрица не только выступает в роли связующего в композите, но и фактически плотно капсулирует все частички наполнителя,

обеспечивая их прекрасную изоляцию от внешней среды. В 1960–1970 гг. в ННЦ ХФТИ была разработана методика изготовления шаровых твэлов на основе графита ГСП. Внешний вид заготовок и готовых твэлов представлен на рис. 2. Твэлы из ГСП при реакторных испытаниях исследовались до выгорания топлива 21 % fima, выход газообразных радионуклидов не превышал при этом $R/V \leq 10^{-6}$ [1].



Рис. 2. Внешний вид шаровых твэлов, изготовленных с использованием технологии производства графита ГСП

Термоградиентные газозафазные методы уплотнения пироуглеродом использовались и для изготовления пэлов. На рис. 3 показан внешний вид заготовок таблеток для пэлов из карбида бора на пироуглеродной связке.



Рис. 3. Внешний вид заготовок и элементов пэлов из карбида бора на пироуглеродной связке

Уникальные свойства УУКМ также позволили рекомендовать их для изготовления контейнеров для хранения радиоактивных отходов [2].

Одним из эффективных методов, используемых для переработки и кондиционирования горючих

твердых радиоактивных отходов (ТРО), является их сжигание. Установки по сжиганию ТРО работают в Украине, России, Франции, Канаде, Японии, Германии, Швейцарии и других странах. Процесс сжигания ТРО позволяет уменьшить их объем в 20...100, а массу в 10...20 раз. В большинстве случаев температура сжигания достигает 900...1000 °С. В результате сжигания ТРО образуется зола, которая содержит до 90 % всех радиоактивных элементов. Основная проблема состоит в летучести золы, что делает проблематичным ее длительное хранение. Для решения этой проблемы золу цементируют, остекловывают или вводят в стекло-керамическую матрицу [3].

Альтернативой приведенным выше методикам иммобилизации радиоактивной золы может быть использование процесса газофазного уплотнения ее пироуглеродом. Более того, существующие методики позволяют объединить процесс связывания золы пироуглеродом с созданием наружного контейнера из углерод-углеродного композита. По своей сути предложенная методика подобна технологии изготовления ГСП, в которой в качестве наполнителя вместо графитового порошка выступает радиоактивная зола.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УПЛОТНЕНИЯ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Для проверки предложенной методики использовали золу, полученную сжиганием древесины смешанных пород. Фракционный состав золы – 99 % менее 63 мкм. Полученную золу засыпали в форму, изготовленную из углеродной ткани. Для изготовления формы использовали углеродную ткань УРАЛ-Т22. Из рулона ткани вырезали полосу требуемой ширины, пропитывали водным раствором клея ПВА и плотно наматывали на цилиндрическую оправку требуемого диаметра. Полученную заготовку сушили при температуре 120 °С. После высыхания заготовку снимали с оправки и подрезали края. Таким образом, получали довольно прочную трубу из низкоплотного газопроницаемого углепластика, которую использовали в качестве внешней стенки формы. При изготовлении опытных образцов использовали формы с внутренним диаметром 60 мм и толщиной стенки 5...6 мм.

В нижнюю часть формы вставляли графитовое дно. Диаметр пробки подбирали так, чтобы она плотно входила внутрь формы. Для дополнительной фиксации дна внутри формы использовали клей ПВА и внешний хомут из медной проволоки. После фиксации на дно формы помещали пьж из 10...12 слоев углеродной ткани. Толщина пьжа соответствовала толщине стенок контейнера и составляла 5...6 мм.

Учитывая низкую электропроводность золы, которая недостаточна для ее прямого резистивного нагрева, внутри формы помещали центральный нагреватель. Его изготавливали в виде стержня Ø 6 мм из углерод-углеродного композиционного материала. Для центровки нагревателя в центре

графитового дна формы было изготовлено соответствующее отверстие.

В полученную форму засыпали золу. Плотность засыпки золы в форме колебалась от 0,168...0,207 г/см³ для простой засыпки до 0,97...1,06 г/см³ при засыпке с виброуплотнением и применением механического ручного подпрессовывания золы. Внешний вид формы, заполненной золой, показан на рис. 4.



Рис. 4. Внешний вид формы, заполненной золой

После заполнения формы золой на ее поверхность укладывали второй пьж из углеродной ткани и накрывали верхней графитовой пробкой. Верхнюю пробку изготавливали таким образом, чтобы она свободно перемещалась внутри трубы из углеродной ткани для компенсации изменения размеров сборки при нагреве во время процесса уплотнения.

Связывание золы пироуглеродом проводили с использованием термоградиентных газофазных методов ННЦ ХФТИ (метода радиально движущейся зоны пиролиза) по режимам, аналогичным технологии получения графитов ГСП: температура зоны пиролиза – 900...1000 °С, скорость движения зоны – 0,25...0,5 мм/ч, коэффициент полезного использования углеводородного газа – 7...10 %.

Предложенный процесс обеспечивает двухступенчатую иммобилизацию золы. На первом этапе процесса уплотнения происходит непосредственное связывание золы пироуглеродом – первая ступень иммобилизации. Затем, по мере приближения зоны пиролиза к поверхности сборки, происходит уплотнение пористой формы из углеродной ткани. Таким образом, на втором этапе происходит формирование прочного контейнера из УУКМ – вторая ступень иммобилизации. Контейнер из УУКМ способен длительное время выдерживать воздействие лавы (расплавленного гранита) без разрушения.

При необходимости такой контейнер может быть по поверхности дополнительно защищен слоем SiC с использованием стандартных методов силицирования УУКМ.

После уплотнения полученную сборку проточили снаружи до правильной геометрической формы и разрезали на экспериментальные образцы. Внешний вид полученной композиции «зола-пироуглерод» в контейнере из УУКМ показан на рис. 5.



Рис. 5. Внешний вид композиции «зола-пироуглерод» в контейнере из УУКМ

Как можно видеть из представленной фотографии, нам, как и было запланировано, удалось получить целостную конструкцию, в которой зола связана пироуглеродной матрицей и плотно упакована внутри прочного контейнера из углерод-углеродного композита.

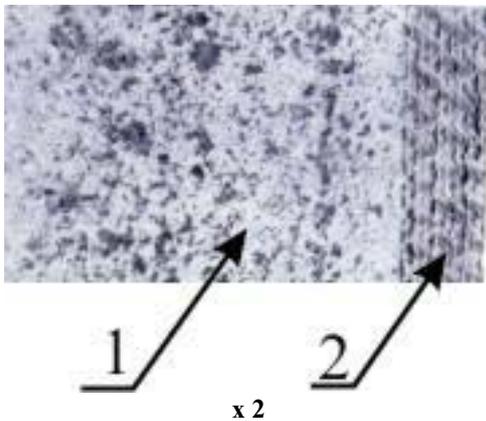


Рис. 6. Внешний вид границы раздела «зола-пироуглерод» и углерод-углеродной оболочки контейнера: 1 – зола, связанная пироуглеродом; 2 – стенка контейнера из углерод-углеродного композита

На рис. 6 показаны граница раздела «зола-пироуглерод» и углерод-углеродной оболочки контейнера. Как видно из представленного рисунка, расслоения между отдельными элементами конструкции не наблюдается – такая конструкция работает как единое целое.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ «ЗОЛА-ПИРОУГЛЕРОД»

Учитывая, что свойства УУКМ достаточно хорошо изучены, основной интерес для исследования представляет композиция «зола-пироуглерод».

Исследование свойств композиции проводили на образцах, вырезанных из центральной части заготовки.

Для определения плотности и открытой пористости материала часть заготовки была проточена до полного удаления стенок наружного контейнера из углерод-углерода и порезана на шайбы толщиной ~10 мм. Из полученных шайб удаляли остатки центрального нагревателя и с использованием гидростатических методов кипячения и взвешивания в воде определяли плотность и пористость материала. Результаты представлены ниже.

Плотность	1,74...1,75 г/см ³
Кажущаяся плотность	1,59...1,61 г/см ³
Открытая пористость	7,5...9 %
Удельное содержание золы	0,25 г/см ³

При изготовлении образцов было замечено, что внутренний стержень-нагреватель достаточно легко может быть извлечен из композиции. Это свидетельствует о том, что температура коэффициента линейного растяжения (ТКЛР) композиции «зола-пироуглерод» заметно меньше ТКЛР углерод-углеродного композиционного материала, который составляет $(3...4) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Учитывая, что полученная композиция по своей структуре близка к керамике, прочностные характеристики полученного материала определяли только при сжатии. Для определения прочности было изготовлено 14 цилиндрических образцов диаметром 14 мм и высотой 10 мм. Образцы вырезались вдоль оси заготовки. Испытания проводили с использованием разрывной машины Р-05. Минимальное значение предела прочности составило 103 МПа, максимальное – 159 МПа. Среднее значение предела прочности – 130 МПа.

Полученные значения механической прочности не только почти на порядок превышают прочность геоцементных камней на алюмосиликатной основе, прочность которых (10...20 МПа) определена авторами работы [4] как удовлетворительная, но и в несколько раз превосходят прочность наилучших марок бетона (прочность бетона марки М1000 составляет 100 МПа).

Для исследования коррозионных свойств композиции использовали образцы материала в виде шайб Ø 71,3 мм и толщиной 10,25 мм. Коррозионные свойства композиции определяли путем выщелачивания в дистиллированной воде при температуре 90 °С в соответствии с ГОСТ 29114-91. Образец выдерживали в воде требуемое время, после чего, учитывая значительную открытую пористость образца, его помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 120 °С в течение 4 ч, затем доставали, давали остыть до температуры 40...50 °С в течение 5...10 мин и определяли его вес. Скорость выщелачивания определяли по изменению

веса образца. Кумулятивная длительность эксперимента составила 122 сут.

Динамика изменения веса образца приведена на рис. 7.

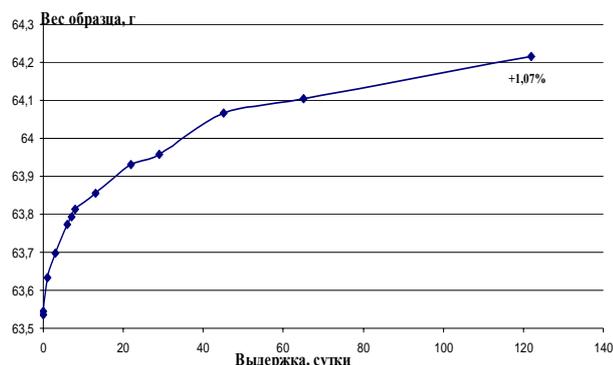


Рис. 7. Динамика изменения веса образца при выщелачивании в дистиллированной воде при 90 °С

Как можно видеть из этого рисунка, при выщелачивании образца в дистиллированной воде наблюдается увеличение его массы, причем, скорость набора массы образца со временем падает. Такое поведение образца может быть объяснено следующим образом: при нагреве золы в атмосфере природного газа во время газозаполнения внутри образца неизбежно образовались карбиды. Учитывая, что пироуглеродная матрица неизбежно будет иметь некоторое количество дефектов, а также повреждения в приповерхностном слое образца, неизбежные при его механической обработке, образовавшиеся карбиды при взаимодействии с водой могут переходить в гидроксиды с увеличением массы и объема. Учитывая, что изменения геометрических размеров образца во время процесса выщелачивания не наблюдалось, можно предположить, что компенсация увеличения объема происходит за счет уменьшения пористости образца и частичного закрытия пор, что, вероятно, и приводит к снижению скорости набора массы.

Полученные данные были использованы для определения скорости выщелачивания образца. Результаты представлены на рис 8.

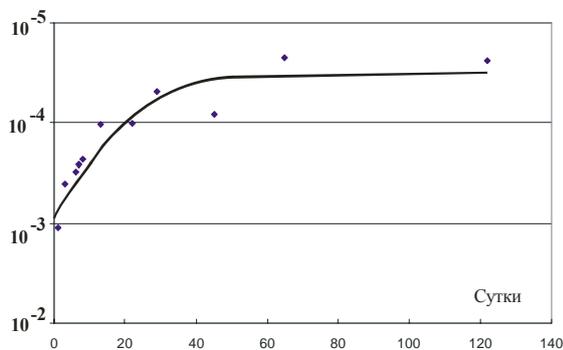


Рис. 8. Скорость выщелачивания, г/(см²·сут)

Как видно из рис. 8, скорость выщелачивания композиции достаточно быстро выходит на уровень 10⁻⁴...10⁻⁵ г/(см²·сут), что, на наш взгляд, является вполне удовлетворительным результатом.

ОБРАТИМОСТЬ ИММОБИЛИЗАЦИИ

Одним из наиболее существенных отличий предлагаемой методики иммобилизации РАО является ее обратимость. Пироуглеродная матрица, осажденная из газовой фазы, по своей сути является чистейшим углеродом, чистота которого превосходит чистоту спектрально чистого графита. В случае необходимости пироуглерод из композиции может быть полностью удален при ее сжигании на воздухе.

Для наглядного подтверждения такой возможности образцы композиции в фарфоровых чашках отжигали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 900 °С до постоянного веса.

В таблице приведены данные по расчетному и фактическому весу золы, содержащейся в образцах.

Фактический и расчетный вес золы в образцах после отжига на воздухе при 900 °С

Фактический вес золы, г	Расчетный вес золы, г	Δ, %
2,33	2,28	2,15
1,92	1,91	0,52

Внешний вид золы, оставшейся после сжигания образцов, показан на рис. 9.



Рис. 9. Внешний вид золы, оставшейся после выжигания пироуглеродной матрицы на воздухе при 900 °С

Как видно, после выжигания пироуглеродной матрицы зола продолжает сохранять форму образцов, которая, однако, при малейшем механическом воздействии легко рассыпается.

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждена принципиальная возможность иммобилизации золы, полученной при сжигании радиоактивных отходов в пироуглеродной матрице. Основным отличием предложенной методики от остальных является обратимость такой инкапсуляции, что позволяет использовать ее как для постоянного, так и для временного хранения РАО.

Предложенная методика позволяет реализовывать многоступенчатую иммобилизацию ТРО и обеспечивает высокую степень надежности.

Композиция «зола-пироуглерод» обладает высокими функциональными свойствами (плотностью, открытой пористостью, пределом прочности на сжатие), которые не уступают существующим аналогам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. V.F. Zelenskiy, V.A. Gurin, S.S. Keruchen'ko, Yu.F. Konotop. HTGR FUEL elements of the monolithic type bond by pyrocarbon // *Specialists' meeting on gas-cooled reactor fuel development and spent fuel treatment*. Moscow, USSR, 18-21 October 1983. International Atomic Energy Agency, Moscow, 1985, p. 106-112.

2. Vyacheslav Gurin, Igor Gurin, Arnold Zadvorniy, Valery Kantsedal, Tatyana Suchareva. Graphite and carbon-carbon composites as matrices and gladdings of structures for confinement and storing of high-level radioactive wastes // *«Materials and Coatings for Extreme Performances» Second international conference*.

Katsiveli-town, Crimea, Ukraine, September 16-20, 2002, p. 34-35.

3. А.А. Ключников, Э.М. Пазухин, Ю.М. Шигера, В.Ю. Шигера. *Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними*. Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005, 487 с.

4. *Иммобилизация радиоактивных отходов отверждением в геоцементные камни* / Электронный документ. Доступ к документу: <http://othody.info/immobilizaciya-radioaktivnih-othodov-otvyerjdyenyem-v-geocemyentniye-kamni/>.

Статья поступила в редакцию 28.08.2013 г.

ЩОДО МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПІРОВУГЛЕЦЕВОЇ МАТРИЦІ ДЛЯ ЗВОРотної ІММОБІЛІЗАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

I.V. Gurin, V.A. Gurin, S.Yu. Saenko, V.V. Gujda, E.V. Gurina

Експериментально підтверджено принципову можливість іммобілізації золи, отриманої при спалюванні радіоактивних відходів, у піровуглецевій матриці. Запропонована методика дозволяє в єдиному процесі реалізувати багатоступінчасту іммобілізацію ТРВ у піровуглецевій матриці, а потім і в міцному контейнері з вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, що забезпечує високу ступінь надійності. Представлено основні фізико-механічні властивості композиції «зола-піровуглець». Основною відмінністю запропонованої методики є зворотність такої інкапсуляції, що дозволяє використовувати її як для постійного, так і для тимчасового зберігання радіоактивних відходів.

ABOUT THE POSSIBILITY OF THE PYROCARBON MATRIX USAGE FOR THE REVERSIBLE IMMOBILIZING OF THE RADIOACTIVE WASTES

I.V. Gurin, V.A. Gurin, S.Yu. Saenko, V.V. Gujda, E.V. Gurina

The principal possibility of the ash achieved after radioactive wastes burning immobilizing by the pyrocarbon matrix is experimentally confirmed. The offered method make it possible realize a one stage process of the multilevel immobilizing of the solid radioactive wastes by the pyrocarbon with the further creation of the strong outside carbon/carbon composite container. Such approach gives high reliability level. Physical and mechanical properties of the composition "ash-pyrocarbon" are given. The main difference of offered method from the others is the reversibility of such encapsulation that allows its usage both for the permanent and temporary storage of the radioactive wastes.