

УДК: 631.438.2; 544.034.24

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОПАСНОСТИ ГРАФИТОВЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Павлюк Александр Олегович¹,
seversknet@rambler.ru

Котляревский Сергей Геннадьевич¹,
skotkyarevkiy@rambler.ru

Беспала Евгений Владимирович¹,
bespala_evgeny@mail.ru

Волкова Анна Генриховна²,
anna.agv@yandex.ru

Захарова Елена Васильевна²,
zevchem@rambler.ru

¹ АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов»,
Россия, 636000, г. Северск, ул. Автодорога 13, 179а.

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Россия, 119071, г. Москва, пр. Ленинский, 31, корп. 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения и обоснования способов обращения с облученным ядерным графитом, который являлся замедлителем нейтронов, при выводе из эксплуатации уран-графитовых реакторов по варианту «Ликвидация».

Цель исследования: разработка и обоснование критериев, характеризующих потенциальную опасность графитовых радиоактивных отходов, и оценка степени снижения потенциальной опасности по предложенным критериям при термической обработке в газовой среде.

Методы исследования: экспериментальные исследования процесса термической обработки облученного графита в газовых средах с использованием образцов облученного графита и цельных графитовых деталей, извлеченных из графитовых кладок уран-графитовых ядерных реакторов.

Результаты. Предложен и обоснован критерий, характеризующий потенциальную опасность графитовых радиоактивных отходов, образующихся при выводе из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов по варианту «Ликвидация». Предложенный критерий $A_{\text{г}}$ носит физический смысл интенсивности выхода радионуклида с единицы поверхности радиоактивных отходов, включая графитовые, и перехода его в мобильную форму, способную к миграции. Проведен анализ механизмов накопления радионуклида ^{14}C в облученном ядерном графите, как основного радионуклида, определяющего класс радиоактивных отходов. Проведена серия экспериментов по термической обработке облученного графита в газовых средах с определением степени селективного удаления ^{14}C и потери массы обрабатываемого образца графита. На основе экспериментальных результатов и результатов анализа механизмов накопления ^{14}C в облученном графите получена качественная зависимость динамики выщелачивания ^{14}C для необработанного графита и графита, прошедшего термическую обработку. Сделан вывод о существенном снижении потенциальной опасности графитовых радиоактивных отходов, содержащих долгоживущие радионуклиды, при термообработке.

Ключевые слова:

Радионуклид, радиоактивные отходы, облученный графит, термическая обработка.

В период становления и развития атомной отрасли на территории Российской Федерации было введено в эксплуатацию значительное количество установок с уран-графитовыми реакторами (УГР) различных типов и назначения:

- тринадцать промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР);
- УГР АМ Обнинской АЭС;
- два УГР АМБ-100 и АМБ-200 Белоярской АЭС;
- четыре УГР ЭГП-6 Билибинской АЭС;
- одиннадцать УГР РБМК-1000 Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС.

К настоящему моменту все ПУГР и реакторы Белоярской АЭС и Обнинской АЭС остановлены и

ведутся работы по выводу их из эксплуатации. В 2015 г. завершены работы по выводу из эксплуатации ПУГР ЭИ-2 [1, 2]. Завершается срок эксплуатации энергетических УГР РБМК и ЭГП блоков атомных станций. На ближайший период около 10–15 лет ресурс большинства блоков с учетом продления срока службы по результатам ремонтно-восстановительных работ будет исчерпан.

Применительно к выводу из эксплуатации объектов с УГР, в особенности блоков атомных станций, обращение с облученным реакторным графитом является одной из ключевых задач [3, 4].

В ФЗ Российской Федерации «Об обращении с радиоактивными отходами...» (от 11.07.2011

№ 190-ФЗ) установлено, что окончательной стадией обращения с РАО является захоронение. Выбор варианта обращения с реакторным графитом УГР (захоронение «на месте» для особых РАО, захоронение в приповерхностном или глубинном пункте захоронения РАО (ПЗРО) для удаляемых РАО) определяется широким спектром факторов, в их числе: конструктивные особенности и расположение ядерной установки (ЯУ), гидро-геологические условия площадки размещения ЯУ, наличие транспортной инфраструктуры от ЯУ к ПЗРО, радионуклидный состав и величина содержания радионуклидов в РАО, характеристики мобильности радионуклидов и др.

Для удаляемых РАО, к которым отнесен графит энергетических УГР, захоронение графита в глубоких геологических формациях – это наиболее затратный вариант и технически труднореализуемый. Вариант приповерхностного захоронения является более предпочтительным с точки зрения вопросов экономики и технологически более простым. Основной задачей обоснования выбора варианта приповерхностного захоронения является удовлетворение требованиям гарантированной изоляции радионуклидов на весь период сохранения ими потенциальной опасности [5].

Проект конкретного ПЗРО устанавливает специфические критерии приемлемости РАО для захоронения. Соответствие реакторного графита критериям приемлемости определяется рядом его характеристик, которые требуют их изучения и учета при проектировании технологических процессов обращения с графитом и при обосновании безопасности варианта его захоронения.

К ним, прежде всего, можно отнести:

- 1) удельную активность, состав и концентрацию нуклидов, в первую очередь, долгоживущих, их физико-химическую форму;
- 2) выщелачиваемость нуклидов (с учетом состава, рН и других свойств грунтовых вод конкретного ПЗРО). Данный показатель является одной из характеристик, определяющих прочность фиксации радионуклидов в самом материале РАО.

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 1069 от 19.10.2012 «О критериях отнесения...» графит кладок активной зоны энергетических УГР относится к классу 2 удаляемых твердых РАО (долгоживущие отходы средней категории активности с периодом полураспада отдельных радионуклидов более 31 года) и подлежит захоронению в пунктах глубинного захоронения РАО (ПГЗРО). Также ко 2-му классу удаляемых РАО относится большая часть аварийного графита, содержащего просыпи ОЯТ, которые неоднородны по своему загрязнению. При создании соответствующих условий по сортировке и выделению графита с просыпями ОЯТ из аварийных блоков в процессе демонтажа графитовой кладки УГР, образующиеся фрагменты графита с просыпями ОЯТ могут относиться к 1-му классу (при

условии необходимости отвода от них тепла). Графитовые РАО класса 3 могут быть захоронены в приповерхностных ПЗРО.

Класс РАО основной массы облученного графита (более 90 %) определяется главным образом наличием в составе деталей графитовых кладок долгоживущих радионуклидов (прежде всего, ^{14}C , ^{36}Cl) и их удельным содержанием [6, 7]. Применительно к графиту энергетических УГР класс РАО определяет ^{14}C , удельная активность которого лежит в диапазоне 10^4 – 10^6 Бк/г. Другой долгоживущий изотоп – ^{36}Cl , не является определяющим, поскольку его удельная активность составляет величину 10^2 – 10^3 Бк/г (ниже границы САО–НАО).

Для незначительного количества графита (~5 %), содержащего существенное количество радионуклидов облученного материала топливной композиции, класс РАО будет определяться содержанием долгоживущих актинидов.

Таким образом, в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № 1069 от 19.10.2012, ключевым критерием, определяющим вариант захоронения графита, как «глубинное захоронение», является наличие долгоживущих изотопов и величина их активности. Для основной массы графита этот критерий будет определяться изотопом ^{14}C . Граница между 2-м и 3-м классами РАО по величине его активности составляет 10^4 Бк/г.

Следует отметить, что захоронение графитовых РАО в пунктах захоронения (глубинного или приповерхностного) не осуществляется непосредственно после извлечения из графитовых кладок или временных хранилищ РАО. Этому предшествует этап временного хранения, длительность которого может быть достаточно продолжительна и зависит от организационных, законодательных и технических аспектов, которые определяют готовность пунктов захоронения принять извлеченные графитовые РАО при условии удовлетворения всем критерием безопасности. При этом условия временного хранения, типы и конструкции контейнеров (упаковок) должны определяться на основе специально разработанных критериев безопасности, зависящих от параметров, характеризующих потенциальную опасность самого графита, а также внешние условия на предполагаемой площадке размещения.

Очевидно, что гарантия изоляции радионуклидов на период потенциальной опасности при захоронении или временном хранении извлеченных графитовых РАО будет определяться не только и не столько величиной активности долгоживущих радионуклидов, но и показателями, определяющими прочность фиксации радионуклидов в самом графите. Учитывая тот факт, что графит является практически «неокисляемым» материалом при нормальных температурных условиях [8], выход радионуклидов из графитовых РАО будет определяться исключительно параметрами их селективного выщелачивания. Таким образом, для

такого материала, как облученный графит, в качестве определяющего критерия выбора варианта захоронения можно предложить не саму величину удельной активности долгоживущих радионуклидов, а произведение величины удельной активности долгоживущих радионуклидов на скорость их выщелачивания:

$$A_{F,t} = aR, \quad (1)$$

где a – удельная активность изотопа, Бк/г; R – скорость выщелачивания изотопа, г/см²сутки.

Скорость выщелачивания определяется выражением [9]:

$$R = \frac{A}{aFt}, \quad (2)$$

где A – активность радионуклида, вышедшего из материала РАО; Бк; F – площадь поверхности выщелачивания, см²; t – период выщелачивания, сутки.

Подставляя выражение (2) в (1), получим:

$$A_{F,t} = \frac{A}{Ft}. \quad (3)$$

Таким образом, интерпретируя выражение (3), можно констатировать, что вводимый критерий $A_{F,t}$ носит физический смысл интенсивности выхода радионуклида с единицы поверхности РАО и перехода его в мобильную форму.

Исходя из физического смысла предложенного критерия, можно выделить два пути снижения степени потенциальной опасности основной массы облученного графита:

- снижение удельной активности ¹⁴C;
- снижение скорости выщелачивания ¹⁴C.

Для оценки возможности реализации данного подхода необходимо рассмотреть процесс образования ¹⁴C в графите и распределение его в структуре материала при эксплуатации УГР.

Образование нуклида ¹⁴C в реакторном графите при эксплуатации обусловлено нейтронной активацией изотопов ¹⁴N, ¹³C (таблица).

Таблица. Основные реакции образования ¹⁴C в реакторном графите при нейтронном облучении в УГР [10]

Table. The main reactions of ¹⁴C formation in nuclear graphite under irradiation by neutrons in uranium-graphite reactor

Реакция Reaction	Сечение σ , барн Cross section σ , barn	Присутствие изотопа в природном элементе, % Isotope concentration in nature element, %
¹⁴ N (n,p) ¹⁴ C	1,81±0,05	99,63 в естественном N 99,63 in natural N
¹³ C (n,γ) ¹⁴ C	(0,9±0,2)·10 ⁻³	1,07 в естественном C 1,07 in natural C

Механизмы образования ¹⁴C в графите при эксплуатации УГР следующие:

- 1) ¹³C (n,γ)¹⁴C. ¹³C – изотоп углерода, содержащийся в естественной смеси изотопов, распределен равномерно в кристаллической структуре графита;

- 2) ¹⁴N (n,p)¹⁴C. Примесь ¹⁴N (содержание в необлученном графите оценивается в диапазоне 30–100 ppm) содержится в исходном графите:

- частично в виде твердого раствора замещения (распределенного по кристаллической структуре равномерно);
- частично в заполненных воздухом закрытых порах, а также в виде азота, адсорбированного из воздуха в приповерхностном слое пор и по границам кристаллитов.

Характерная форма распределения примесного азота в графите в приповерхностном слое показана на рис. 1.

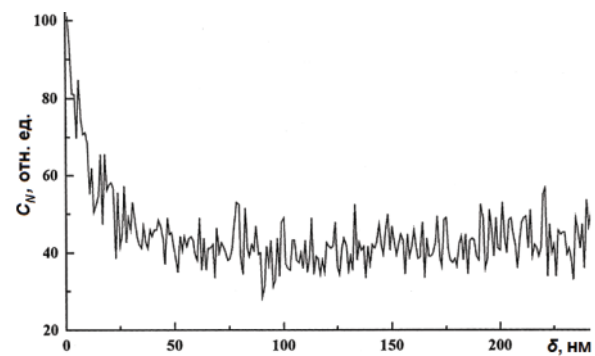


Рис. 1. Относительное распределение примеси азота в графитовом образце в приповерхностном слое [11]

Fig. 1. Relative distribution of nitrogen impurity in graphite sample in a near-surface layer [11]

¹⁴N(n,p)¹⁴C. ¹⁴N содержится в составе газовой смеси, продуваемой через графитовую кладку в процессе эксплуатации УГР, и заполняет весь объем пористости графита, доступной для газа. Это приводит, с одной стороны, к адсорбции молекулярного азота на всей поверхности графита (в т. ч. и на внешней поверхности пор, кристаллитов, микрокристаллитов), что в дальнейшем могло вызвать его активацию с образованием ¹⁴C. С другой стороны, в результате ядерной реакции при испускании протона и ¹⁴C с энергией отдачи 40 кэВ происходила имплантация продуктов реакции в кристаллическую решетку. Глубина имплантации в этом случае может достигать ~60 нм (рис. 2 [12]). Области локализации ¹⁴C в данном случае будут сосредоточены в тонком (до ~60 нм) приповерхностном слое пор, доступных для газа, а также графитовых кристаллитов и микрокристаллитов.

Данный механизм обуславливает гетерогенное распределение в структуре графита изотопа ¹⁴C, образовавшегося из продувочного азота и из небольшой доли примесного азота, сконцентрированного в тех же приповерхностных слоях структуры графита (рис. 1). Доля ¹⁴C, образующегося по данному механизму, и гетерогенно распределенного в структуре материала для российских энергетических УГР оценивается на уровне 30–90 % от общего содержания данного изотопа в графите [13]. Такой разброс определяется разбросом параметров продувочной газовой смеси, а также разбросом содержания и параметров объемного распределения примеси азота в исходном графите.

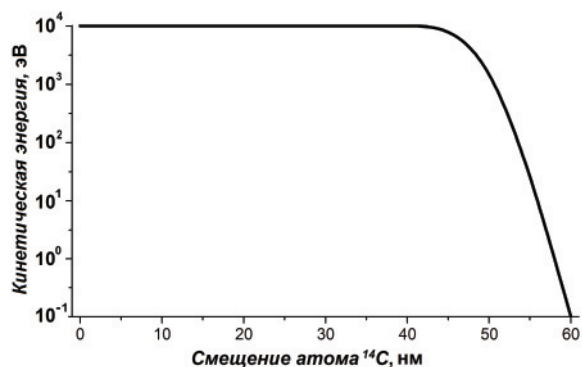


Рис. 2. Смещение и потери энергии атома ^{14}C в совершенной кристаллической структуре/решетке графита [12]

Fig. 2. Dislocation and energy loss of ^{14}C atom in perfect crystal structure/lattice of graphite [12]

Наличие гетерогенно распределенного ^{14}C дает принципиальную возможность селективного его выделения при незначительном выходе ^{12}C , составляющего основную массу облученного графита.

В последнее время в России и за рубежом проводятся исследования по селективному выделению ^{14}C из образцов облученного графита [14–20]. Анализ опыта исследований показывает, что наиболее эффективными являются методы, основанные на термической обработке облученного графита в газовой или парогазовой среде (в инертной и/или слабоокислительной среде). При этом в ряде случаев величина селективного выхода ^{14}C достигает 70 % при относительно невысокой потере массы (в пределах 5 %).

В АО «ОДЦ УГР» (ЗАО Северск, Томская обл.) проведены исследовательские работы по определению эффективности различных способов обработки облученного графита с целью удаления радионуклидов [21, 22]. Необходимо отметить, что в данных исследованиях использовались не только образцы малой массы, изготовленные из деталей графитовых кладок реальных УГР, но и цельные сменные графитовые детали, извлеченные из графитовых кладок (рис. 3–5).

Характерная зависимость выхода ^{14}C от потери массы графита при различных вариантах термической обработки, построенная по результатам эксперимен-

тальных работ в АО «ОДЦ УГР», приведена на рис. 6. Данная зависимость получена для графита одной марки с одинаковой историей облучения.

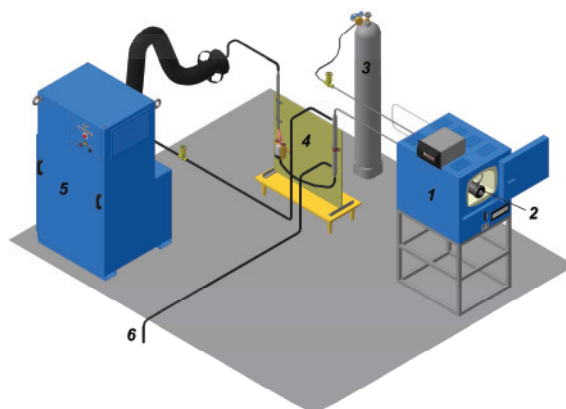


Рис. 3. Стенд для термической обработки графита в газовой атмосфере: 1 – муфельная печь; 2 – стальная капсула с облученной графитовой втулкой; 3 – баллон с газом; 4 – узел охлаждения и контроля расхода газа; 5 – местное устройство фильтрации воздуха; 6 – слив охлаждающей воды

Fig. 3. Experimental installation for graphite treatment in gaseous atmosphere: 1 is the muffle furnace; 2 is the crib with irradiated graphite sleeve; 3 is the balloon with gas; 4 is the coolant unit and gas control system; 5 is the apparatus for air leakage; 6 is the water drain

Анализируя представленную зависимость (рис. 6), можно отметить, что селективный выход происходит на стадии, характеризующейся ускоренным выходом ^{14}C при минимальной потере массы графита. Это объясняется тем, что на этой стадии происходит удаление тонкого приповерхностного слоя с поверхностей изделия, пор, кристаллитов и микроструктур вместе с локализованной в этом слое значительной долей ^{14}C . Далее, по мере удаления данного слоя, процесс селективного выделения замедляется и прекращается. В дальнейшем выход данного радионуклида обусловлен ^{14}C , распределенным равномерно в структуре графита. Этот процесс происходит вместе с потерей массы самого графита вплоть до полного окисления материала.

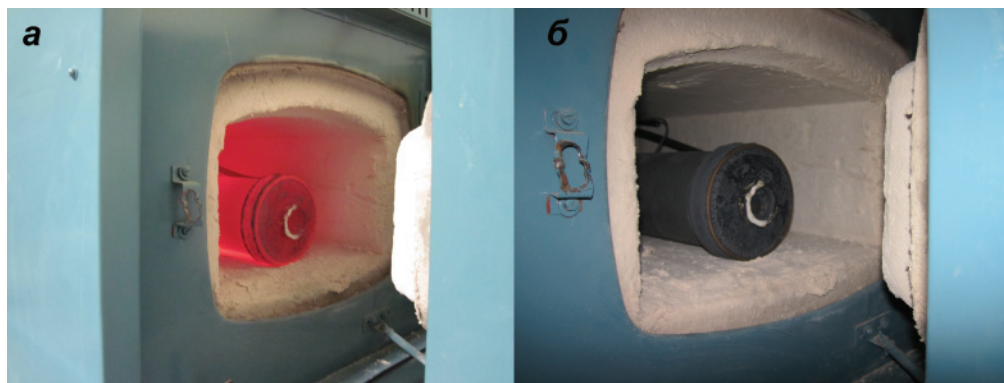


Рис. 4. Внешний вид капсулы с графитовой втулкой в момент открытия муфельной печи (а) и спустя 30 минут (б)

Fig. 4. Appearance of crib with irradiated graphite sleeve at the moment of opening of muffle furnace (a) and 30 minutes later (b)



Рис. 5. Процесс извлечения обработанной облученной графитовой втулки из капсулы

Fig. 5. Withdrawal of treated graphite sleeve from the crib

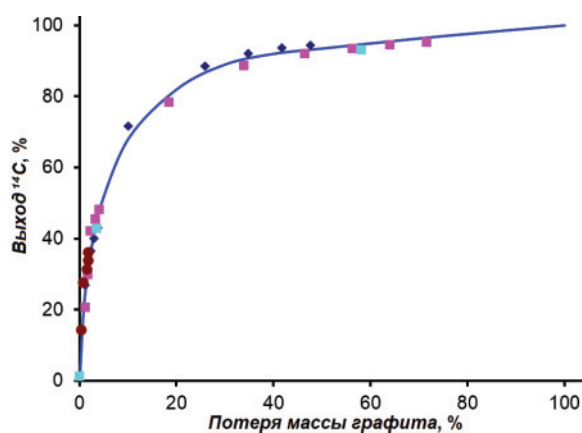


Рис. 6. Характерная форма зависимости величины выхода ^{14}C от величины потери массы графита при термической обработке в газовых средах (цвет точек определяется условиями: температура, длительность обработки, состав газовой среды)

Fig. 6. Typical dependence of ^{14}C extraction value on mass loss of graphite under thermal treatment in gaseous media (color of dots is defined by the following condition: temperature, duration of treatment, composition of gaseous medium)

Следует отметить, что даже полное селективное удаление (при минимальной потере общей массы графита в пределах $\sim 3\%$) гетерогенно распределенного ^{14}C , доля которого может составлять 30–90 % от общего содержания данного изотопа [6], не позволит понизить класс РАО со 2-го на 3-й для основной массы графита энергетических УГР по критерию удельной активности. Для снижения уровня удельной активности этого изотопа в графите ниже 10^4 Бк/г необходимо обеспечить величину селективного выхода не ниже 99 %.

В ряде работ отмечено [10, 11, 23], что в процессе выщелачивания ^{14}C в различных средах, с которыми может контактировать графит при захоронении, выход радионуклида и величина его интенсивности определяются наиболее слабо связанным ^{14}C , то есть именно гетерогенно распределенным в приповерхностном слое поверхности изделия, пор, графитовых кристаллитов и микрокристаллитов. Показано [10, 23], что в деионизованной воде на ранних стадиях

(50–140 сут.) изотоп ^{14}C выщелачивается из облученного графита с более высокой скоростью, чем в последующий период (на 2–4 порядка). В последующей динамике происходит медленное снижение скорости выщелачивания. Констатируется, что существенное снижение скорости выщелачивания и выход на постоянный уровень прогнозируются через характерный период – десятки–сотни лет. Такая динамика выщелачивания обусловлена выходом ^{14}C , наиболее слабо связанного и локализованного непосредственно на границах поверхностей графитовой структуры и выщелачивающей среды. В случае отсутствия гетерогенно распределенного ^{14}C выход равномерно распределенного ^{14}C происходил бы со скоростью потери массы самого графита. Следовательно, удаление термическими методами гетерогенно распределенного ^{14}C , кроме снижения содержания изотопа в исходном графите в ~ 2 – 3 раза, позволит на порядки снизить скорость возможного выщелачивания изотопа из графита в условиях ПЗРО (рис. 7).

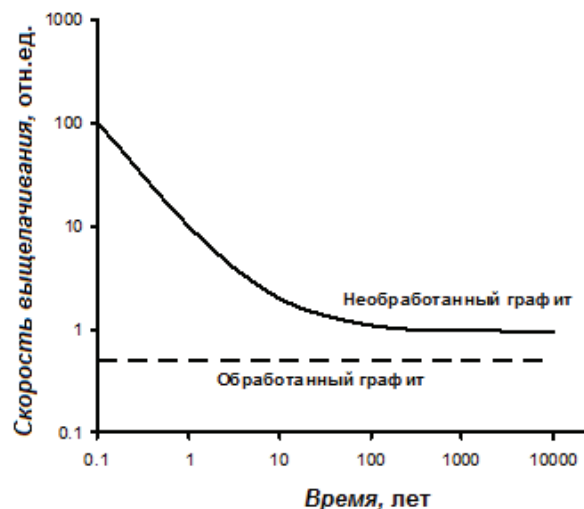


Рис. 7. Качественная динамика выщелачивания ^{14}C из графита до и после удаления гетерогенно распределенного ^{14}C путем термообработки в газовых средах

Fig. 7. Dynamics of ^{14}C leaching from graphite before and after removal of heterogeneous distributed ^{14}C by thermal treatment in gaseous media

Учитывая то, что удельная активность основной массы графита УТР составляет 10^4 – 10^6 Бк/г (графитовые РАО класса 2), можно сделать вывод, что подобная обработка графита дает потенциальную возможность в условиях захоронения достичь уровня интенсивности возможного выщелачивания ^{14}C , характерного для необработанного графита с величиной удельной активности не более 10^4 Бк/г, то есть для графитовых РАО класса 3.

Таким образом, в случае если в качестве определяющего критерия выбора варианта захоронения рассматривать не саму величину удельной активности долгоживущих радионуклидов, а совокупность

величины удельной активности долгоживущих радионуклидов и скорости их выщелачивания (выражения 1–3), по данному критерию для основной массы графита (более 90 %) энергетических УТР потенциально становится возможным вариант захоронения в приповерхностных ПЗРО при условии проведения предварительной обработки. При этом по причине значительного снижения потенциальной опасности предварительно обработанных графитовых РАО организация безопасного временного хранения графитовых РАО после извлечения технически и экономически будет существенно менее затратная, чем для графита, не прошедшего подобную обработку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izmetiev A., Pavliuk A., Kotlyarevsky S. Application of void-free filling technology for additional safety barriers creation during uranium-graphite reactors decommissioning // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1084. – P. 613–619.
2. Experimental simulation of the radionuclide behaviour in the process of creating additional safety barriers in solid radioactive waste repositories containing irradiated graphite / A.O. Pavliuk, S.G. Kotlyarevskiy, E.V. Bepala, E.V. Zaharova, N.I. Rodygina, V.M. Ermolaev, I.M. Proshin, A.G. Volkova // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – № 142. – P. 1–7.
3. Jackson S.F., Monk S.D., Riaz Z. An investigation towards real time dose rate monitoring, and fuel rod detection in a First Generation Magnox Storage Pond // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2014. – V. 94. – P. 254–259.
4. Dawson J.W. Gas-cooled nuclear reactor designs, operation and fuel cycle / Ed. by I. Crossland. – London: Woodhead Publishing Limited, 2012. – 612 p.
5. Updating irradiated graphite disposal: Project «GRAPA» and the international decommissioning network / A. Wickham, H.-J. Steinmetz, P. OrSullivan, M.I. Ojovan // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 171. – P. 34–40.
6. Hendry M.J., Wassenaar L.L., Kotzer T. Chloride and chlorine isotopes (^{36}Cl and ^{37}Cl) as tracers of solute migration in a thick, clay-rich aquitard system // *Water resource research*. – 2000. – V. 36. – № 1. – P. 285–296.
7. Антоненко М.В., Чубреев Д.О., Кузнецов Г.В. Моделирование процесса диффузии радиоуглерода из активной зоны выводимого из эксплуатации ПУР АД // *Атомная энергия*. – 2015. – Т. 118. – С. 63–68.
8. Власов К.П. Графит как высокотемпературный материал. – М.: Мир, 1964. – 423 с.
9. ГОСТ 29114–91 «Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания». URL: <http://www.internet-law.ru/gosts/gost/46114/> (дата обращения: 26.07.2017).
10. Wood C. Graphite Decommissioning Options for Graphite Treatment, Recycling, or Disposal, including a discussion of Safety-Related Issues // *Technical Report 1013091*, 2006. – 156 p.
11. Takahashi R., Toyahara M., Maruki S. Investigation of morphology and impurity of nuclear grade graphite, and leaching mechanism of Carbon-14 // *IAEA Technical Committee Meeting on Nuclear Graphite Waste Management*. – Manchester, 1999. – P. 176–190.
12. Location and chemical bond of radionuclides in neutron-irradiated nuclear graphite / D. Vulpius, K. Baginski, C. Fischer, B. Thomauske // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 438. – P. 163–177.
13. Рублевский В.П., Яценко В.Н., Чанышев Е.Г. Роль углерода-14 в техногенном облучении человека / под ред. О.А. Кочеткова. – М.: ИздАТ, 2004. – 197 с.
14. LaBrier D., Dounzik-Gougar M.L. Identification and location of ^{14}C -bearing species in thermally treated neutron irradiated graphite NBG-18 and NBG-25: pre and post-thermal treatment // *Journal of nuclear materials*. – 2015. – V. 460. – P. 174–183.
15. Smith T.E., McCrory S., Dounzik-Gougar M.L. Limited oxidation of irradiated graphite waste to remove surface carbon-14 // *Nuclear engineering and technology*. – 2013. – V. 45. – № 2. – P. 211–218.
16. Dounzik-Gougar M.L., Smith T.E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – V. 451. – P. 328–335.
17. Atomic scale mechanism for the amorphisation of irradiated graphite / A. Chartier, L.V. Brutzel, B. Pannier, P. Baranek // *Carbon*. – 2015. – V. 91. – P. 395–407.
18. An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation / J.J. Kane, C. Karthik, R. Ubc, W.E. Windes, D.P. Butt // *Carbon*. – 2013. – V. 59. – P. 49–64.
19. Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite / D. Vulpius, K. Baginski, B. Kraus, B. Thomauske // *Nuclear engineering and design*. – 2013. – V. 265. – P. 294–309.
20. LaBrier D., Dounzik-Gougar M.L. Characterization of ^{14}C in neutron irradiated NBG-25 nuclear graphite // *Journal of nuclear materials*. – 2014. – V. 448. – P. 113–120.
21. 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. – P. 1–5.
22. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Котляревский С.Г. Влияние газодинамики высокотемпературного потока на эффективность переработки ядерного графита // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2015. – № 23 (187). – С. 19–25.
23. Технология и установка для сжигания облученного реакторного графита / В.А. Кащеев, А.О. Устинов, С.А. Якунин, В.С. Загуменнов, А.О. Павлюк, С.Г. Котляревский, Е.В. Беспала // *Атомная энергия*. – 2017. – Т. 122. – № 4. – С. 210–213.

Поступила 14.06.2017 г.

Информация об авторах

Павлюк А.О., кандидат физико-математических наук, руководитель группы Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов».

Котляревский С.Г., ведущий инженер группы Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов».

Беспала Е.В., кандидат физико-математических наук, инженер-физик группы Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов».

Волкова А.Г., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Захарова Е.В., кандидат химических наук, заведующая лабораторией экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

UDC: 631.438.2; 544.034.24

ANALYSIS OF CAPABILITY OF REDUCING POTENTIAL HAZARD OF RADIOACTIVE WASTE UNDER THERMAL TREATMENT

Alexander O. Pavlyuk¹,
seversknet@rambler.ru

Sergey G. Kotlyarevskiy¹,
skotkyarevkiy@rambler.ru

Evgeniy V. Bospala¹,
bospala_evgeny@mail.ru

Anna G. Volkova²,
anna.agv@yandex.ru

Elena V. Zakharova²,
zevchem@rambler.ru

¹ Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning, 179a, Avtodoroga 13 street, Seversk, 63600, Russia.

² Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, 31, Leninsky avenue, Moscow, 119071, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the need to determine and justify the methods of treatment with irradiated nuclear graphite, which was a moderator of neutrons, during decommissioning uranium-graphite nuclear reactor at the variant «Demolition».

The main aim of the study is to develop and justify the criteria defining the potential hazard of graphite radioactive waste, and to assess the reduction degree of potential hazard according to the introduced criteria under thermal treatment in gaseous environment.

The methods used in the study: experimental investigation of thermal treatment of irradiated graphite in gaseous environments using the samples of irradiated graphite and unbroken graphite elements of stack, which were taken out from stack of uranium-graphite nuclear reactors.

The results. The authors have proposed and substantiated the criterion characterizing the potential hazard of graphite radioactive waste, generated during decommissioning of uranium-graphite nuclear reactor at the variant «Liquidation». The criterion $A_{E,t}$ has physical meaning of radionuclide extraction intensity from surface unit of radioactive waste (including graphite radioactive waste) and its transfer in mobile form, capable to migration. The authors analyzed the ways of accumulation of radionuclide ^{14}C in irradiated nuclear graphite (as the main radionuclide), which defines the class of radioactive waste. Thermal treatment of irradiated graphite in gaseous environments experiments including definition degree of selective removal of ^{14}C and mass loss of treating samples of graphite were carried out. Based on the experimental results and results of analysis of ^{14}C ways of accumulation in irradiated graphite the qualitative dependence of the dynamics of ^{14}C leaching for untreated graphite and treated graphite was obtained. The authors made the conclusion on considerable reduction of potential hazard of graphite radioactive waste comprising long-lived radionuclide under thermal treatment.

Key words:

Radionuclide, radioactive waste, irradiated graphite, thermal treatment.

REFERENCES

- Izmestiev A., Pavliuk A., Kotlyarevsky S. Application of void-free filling technology for additional safety barriers creation during uranium-graphite reactors decommissioning. *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1084, pp. 613–619.
- Pavliuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bospala E.V., Zaharova E.V., Rodygina N.I., Ermolaev V.M., Proshin I.M., Volkova A.G. Experimental simulation of the radionuclide behaviour in the process of creating additional safety barriers in solid radioactive waste repositories containing irradiated graphite. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016, no. 142, pp. 1–7.
- Jackson S.F., Monk S.D., Riaz Z. An investigation towards real time dose rate monitoring, and fuel rod detection in a First Generation Magnox Storage Pond. *Applied Radiation and Isotopes*, 2014, vol. 94, pp. 254–259.
- Dawson J.W. *Gas-cooled nuclear reactor designs, operation and fuel cycle*. Ed. by I. Crossland. London, Woodhead Publishing Limited Publ., 2012. 612 p.
- Wickham A., Steinmetz H.-J., OrSullivan P., Ojovan M.I. Updating irradiated graphite disposal: Project 'GRAPA' and the international decommissioning network. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 171, pp. 34–40.
- Hendry M.J., Wassenaar L.I., Kotzer T. Chloride and chlorine isotopes (^{36}Cl and ^{37}Cl) as tracers of solute migration in a thick, clay-rich aquitard system. *Water resource research*, 2000, vol. 36, no. 1, pp. 285–296.
- Antonenko M.V., Chubreev D.O., Kuznetsov G.V. Simulation of diffusion process of radiocarbon from reactor core of decommissioning PUGR AD. *Atomnaya energiya*, 2015, vol. 118, pp. 63–68. In Rus.
- Vlasov K.P. *Grafit kak vysokotemperaturny material* [Graphite as a high-temperature material]. Moscow, Mir Publ., 1964. 423 p.
- GOST 29114–91. «Otkhody radioaktivnye. Metod izmereniya khimicheskoy ustoychivosti otverzhdennykh radioaktivnykh otkhodov posredstvom dlitel'nogo vyschelachivaniya» [State Standard 29114–91. Radioactive waste. Method for measuring chemical stability of cured radioactive waste through long-term leaching]. Available at: <http://www.internet-law.ru/gosts/gost/46114/> (accessed: 26 July 2017).

10. Wood C. Graphite Decommissioning Options for Graphite Treatment, Recycling, or Disposal, including a discussion of Safety-Related Issues. *Technical Report 1013091*, 2006. 156 p.
11. Takahashi R., Toyahara M., Maruki S. Investigation of morphology and impurity of nuclear grade graphite, and leaching mechanism of Carbon-14. *IAEA Technical Committee Meeting on Nuclear Graphite Waste Management*. Manchester, 1999. pp. 176–190.
12. Vulpius D., Baginski K., Fischer C., Thomauske B. Location and chemical bond of radionuclides in neutron-irradiated nuclear graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 438, pp. 163–177.
13. Rublevskiy V.P., Yatsenko V.N., Chanyshv E.G. *Rol ugleroda-14 v tekhnogenom obluchenii cheloveka* [Role of carbon-14 in technogenic irradiation of people]. Moscow, IzdAt Publ., 2004. 197 p.
14. LaBrier D., Dounzik-Gougar M.L. Identification and location of ¹⁴C-bearing species in thermally treated neutron irradiated graphite NBG-18 and NBG-25: pre and post-thermal treatment. *Journal of nuclear materials*, 2015, vol. 460, pp. 174–183.
15. Smith T.E., McCrory S., Dounzik-Gougar M.L. Limited oxidation of irradiated graphite waste to remove surface carbon-14. *Nuclear engineering and technology*, 2013, vol. 45, no. 2, pp. 211–218.
16. Dounzik-Gougar M.L., Smith T.E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 451, pp. 328–335.
17. Chartier A., Brutzel L.V., Pannier B., Baranek P. Atomic scale mechanism for the amorphisation of irradiated graphite. *Carbon*, 2015, vol. 91, pp. 395–407.
18. Kane J.J., Karthik C., Ubie R., Windes W.E., Butt D.P. An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation. *Carbon*, 2013, vol. 59, pp. 49–64.
19. 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.
20. LaBrier D., Dounzik-Gougar M.L. Characterization of ¹⁴C in neutron irradiated NBG-25 nuclear graphite. *Journal of nuclear materials*, 2014, vol. 448, pp. 113–120.
21. Bepala 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.
22. Bepala E.V., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G. Influence of gas dynamics of high temperature flow on the treatment efficiency of nuclear graphite. *Alternativnaya energetika i ekologiya*, 2015, no. 23 (187), pp. 19–25. In Rus.
23. Kasheev V.A., Ustinov A.O., Yakunin S.A., Zagumenov V.S., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. Process and Facility for Combustion of Irradiated Reactor Graphite. *Atomnaya energiya*, 2017, vol. 122, pp. 210–213. In Rus.

Received: 14 June 2017.

Information about the authors

Alexander O. Pavlyuk, Cand. Sc., head of the group, Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning.

Sergey G. Kotlyarevskiy, leading engineer, Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning.

Evgeniy V. Bepala, Cand. Sc., physics engineer, Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning.

Anna G. Volkova, Cand. Sc., researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS.

Elena V. Zakharova, Cand. Sc., head of the laboratory, Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS.