

## ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

*И.А. УШАКОВ, С.В. МАКАРЕВИЧ, Е.Ю. ДАВЫДОВ*

Томский политехнический университет

Россия, Томская область, г. Томск,

E-mail: mamay2008@bk.ru

## EVALUATION OF POLLUTION IN GRAPHITE MATERIALS IRRADIATED IN A NUCLEAR REACTOR

*I.A. USHAKOV, S.V. MAKAREVICH, E.YU. DAVYDOV*

Tomsk Polytechnic University

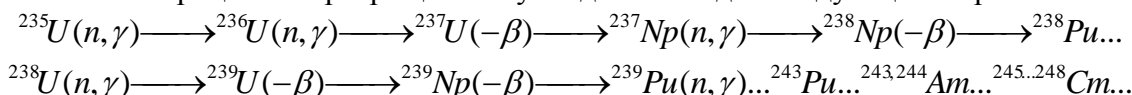
E-mail: mamay2008@bk.ru

**Annotation.** The paper provides guidance on the reprocessing of irradiated graphite in a low-temperature plasma. The composition and properties of irradiated graphite of water- graphite reactors are considered. An assessment of the state of the graphitic material with long-term exposure in a nuclear reactor is given. These researches are necessary in the future to build a model of decontamination process for irradiated graphite.

Большинство развитых стран, не обладающих запасами природных ресурсов, производят от 20 до 75% электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС). Доля производства электрической энергии на АЭС в Российской Федерации составляет 18,6% [1]. Графитоводный ядерный реактор является одним из типов реакторов, используемых в Российской Федерации. Например, на сегодняшний день эксплуатируется 11 реакторов типа РБМК. Во время эксплуатации или при завершении эксплуатационного срока, возникновении аварийных или чрезвычайных ситуациях на блоках АЭС, требуется утилизация большого количества радиоактивных отходов, в том числе графитовых. При этом радиоактивному загрязнению подвергаются конструкционные материалы, графитовая кладка, материалы, непосредственно контактирующие с ядерным топливом. Поэтому накапливается большое количество радиоактивных отходов (РАО) требующих захоронения или переработки. Основной частью канальных уран-графитовых ядерных реакторов является графитовая кладка, состоящая из графитовых блоков и колец (втулок). Так по данным Framatome-EDF объем облученного ядерного графита в мире превышает 230 тыс. т (60 тыс. т - в России). Реакторный графит несет биологическую опасность из-за возможности накопления в нем различных радионуклидов ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  и др.). Наибольший вклад в активность графита вносит  $^{14}\text{C}$  [2] (период полураспада 5730 лет). Его средняя удельная активность может достигать до  $6,9 \cdot 10^8$  Бк/кг [3] в отдельных частях графитовой кладки. Отработанные графитовые элементы не нашли дальнейшей области применения и нуждаются в изоляции от окружающей среды для предотвращения миграции радионуклидов. Поэтому исследования направленные на снижение активности радионуклидов содержащихся в облученном графите являются актуальными. На данный момент отраслевыми корпорациями используются различные методы снижения активности радионуклидов содержащихся в облученном ядерном графите, например пиролиз, плазменная переработка, термохимическая обработка. При этом большинство известных методов приводят к увеличению объемов РАО, за счет последующей отчистки газообразных

продуктов. Разработка новых методов снижения активности облученных графитовых отходов подразумевает получение информации по состоянию графитовых материалов после эксплуатации в ядерном реакторе. Поэтому целью данной работы являлась оценка состояния графитовых материалов при длительной эксплуатации в ядерном реакторе.

В активной зоне ядерного реактора при его эксплуатации протекают различные процессы, конкурирующие между собой. Основными процессами являются спонтанное деление ядер урана и поглощение нейтронов без дальнейшего ядерного распада. В результате этих процессов количество  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  уменьшается, и образуются вторичные элементы с ионизирующим излучением ( $\alpha$ -частицы, протоны,  $\beta$ -частицы, позитроны,  $\gamma$  излучение, осколки деления, нейтрино, нейтроны). Последовательность процессов превращений нуклидов выглядит следующим образом:



У нейтронов и  $\gamma$ -квантов проникающая способность намного больше, чем у заряженных частиц. Поэтому нейтроны и  $\gamma$ -кванты оказывают воздействие на конструкционные материалы кладки реактора. Графит является хорошим замедлителем нейтронов, поскольку имеет достаточно большое сечение в широком диапазоне температур и энергий (сечение поглощения тепловых нейтронов  $0,37 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , надтепловых нейтронов  $0,39 \text{ см}^{-1}$ ). Более того, он имеет значительную долю набранного флюенса нейтронов и обладает высокой пористостью материала ( $<23\%$  [4]), влияющей на ее свойства при облучении. Зависимость удельного объема пор и размеров от величины флюенса приведено на рисунке 1.

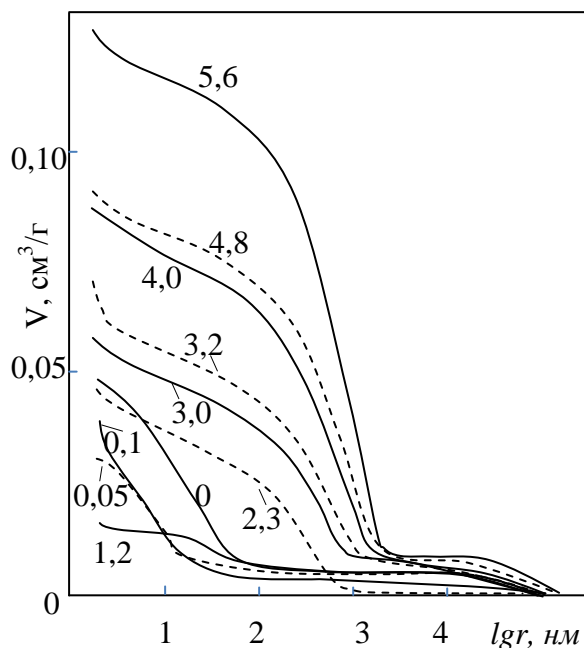


Рисунок 1 - Зависимость распределения удельного объема пор от размера пор при различных флюенсах нейтронов (цифры указывают значение флюенса,  $10^{19}$  нейтр./ $\text{см}^2$ )

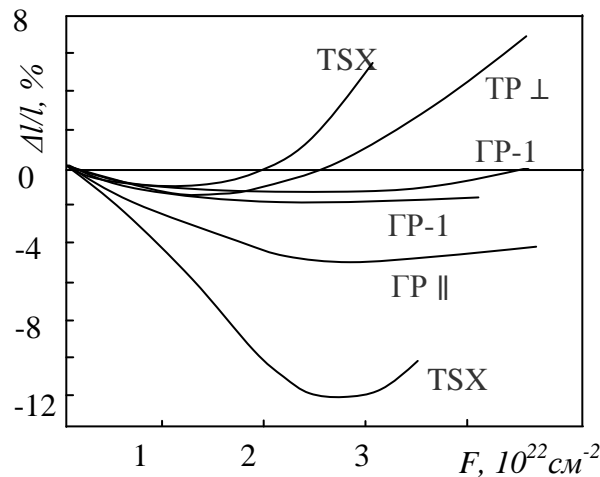


Рисунок 2 - Зависимость флюенса нейтронов от относительного изменения размеров образцов реакторных графитов различных марок. Ориентировка образцов - параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) высоте блока

Из данных графиков видно, что при облучении графита нейтронами наблюдается уменьшение количества пор при малых потоках нейтронов и увеличение при больших потоках, что приводит к распуханию. Пористость графита зависит также от температуры облучения в ядерном реакторе (таблица 1). Поэтому радионуклиды, образующиеся в результате активации микропримесей, остаются в порах после остановки ядерного реактора и вносят существенный вклад в общую активность образцов. При этом из-за открытой пористости материала замедлителя наблюдается залегание радионуклидов по все толщине графита.

Таблица 1 - Изменение пористости при нагреве графита

Температура, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, см <sup>3</sup> /г
1000	2,05	0,155
1300	2,067	0,157
1800	2,117	0,153
2100	2,167	0,147
2700	2,197	0,143

Один из факторов, влияющим на состояние графитовых материалов в ядерном реакторе, является запасенная энергия. Накопленная энергия Вигнера в облученном графите является причиной нагревания графита при определенных условиях, и, как следствие, его возгорания. В зависимости от длительности облучения графита, его местоположению в графитовой кладке существенно меняются физико-механические свойства (упрочнение, охрупчивание, ползучесть, коррозия) [5]. В графите каждый атом углерода связан с тремя другими атомами углерода. При накоплении энергии Вигнера, в узлах кристаллической решетки графита образуются точечные дефекты, посредством замедления нейтронов в графите. Один нейтрон выбивает  $2 \cdot 10^4$  атомов из кристаллической решетки. Подавляющее большинство атомов, за счет потери части энергии, не могут преодолеть потенциальный барьер и

покинуть кристаллическую решетку. Поэтому атомы остаются в решетке, в виде внедрений, сохраняя при этом остаток энергии, превышающий энергию равновесного атома. Количество накопленной энергии Вигнера возрастает с количеством точечных дефектов. За счет этого увеличивается теплосодержание в графите. При превышении температуры облучения, часть атомов получает достаточно энергии для преодоления потенциального барьера, таким образом, накопленная энергия начинает высвобождаться.

Из-за неоднородности энергии нейтронов, температурных градиентов также изменяются свойства графита, например, теплопроводность облученного графита в 10 раз меньше необлученного [6]. При этом теплопроводность не зависит от количества пор.

Проанализировав радионуклидный состав облученного ядерного графита отечественных уран-графитовых ядерных реакторов, можно все радионуклиды, входящий в его состав, разделить на несколько групп. Основные радиоактивные нуклиды, входящие в состав облученного графита представлены в таблице 2 [7].

Таблица 2 - Основные радиоактивные нуклиды, входящие в состав облученного графита

Время, год	Нуклиды
До 10	$^{22}\text{Na}$ , $^{55}\text{Fe}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{154}\text{Eu}$ , $^{155}\text{Eu}$
10-100	$^{63}\text{Ni}$ , $^{58}\text{Co}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{152}\text{Eu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{243}\text{Cm}$ , $^{244}\text{Cm}$
100-500	$^{57}\text{Co}$ , $^{54}\text{Mn}$ , $^{106}\text{Ru}$ , $^{241}\text{Am}$ , $^{242}\text{Cm}$
$10^3$ - $10^4$	$^{60}\text{Co}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{243}\text{Am}$ , $^{240}\text{Pu}$
$>10^4$	$^{59}\text{Ni}$ , $^{99}\text{Tc}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$ , $^{237}\text{U}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{242}\text{Pu}$ , $^{10}\text{Be}$ , $^{41}\text{Ca}$

Радиоуглерод образуется при взаимодействии нейтронов с материалами конструкций, веществом теплоносителя, замедлителя, топлива и примесями находящихся в них. Как было замечено ранее основной вклад, вносимый в радиоактивность графита, обеспечивает  $^{14}\text{C}$ . Наиболее важные реакции образования  $^{14}\text{C}$  в графите представлены в таблице 3.

Таблица 3 реакции образования  $^{14}\text{C}$

Реакция	Сечение захвата, барн
$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	1,8
$^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$	0,0009
$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	0,235
$^{10}\text{B}(n,p)^{14}\text{C}$	1.75

Для графитоводных ядерных реакторов значительная часть образуется по первым двум каналам. Зависимость содержания  $^{14}\text{C}$  в графите от продолжительности облучения, приведена на рис 3.

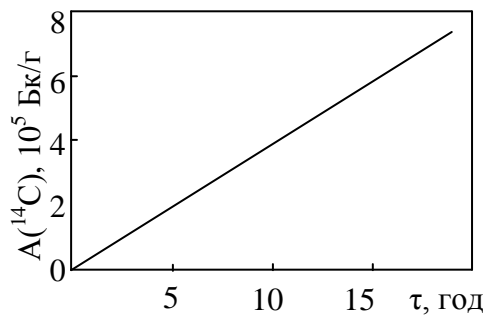


Рисунок 3 - Зависимость содержания  $^{14}\text{C}$  в графите от продолжительности облучения потоком тепловых нейтронов.

Из рисунка 3 следует, что наработка  $^{14}\text{C}$  линейно зависит от времени наработки. Поэтому вклад  $^{14}\text{C}$  в удельную активность графита будет определяться временем наработки.

Поскольку в общем случае активность облученного графита будет определяться содержанием  $^{14}\text{C}$ , то необходимо при выборе способа переработки создавать условия для изотопно селективного извлечения этого нуклида. Однако в некоторых случаях (при излучении графита из «аварийных ячеек») будет зависеть от концентрации продуктов деления и активации. Значения удельной активности образцов графита из аварийной ячейки приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения удельной активности графита

Нуклид	Активность, Бк/кг
$^{14}\text{C}$	$6,9 \cdot 10^8$
$^{60}\text{Co}$	$1,9 \cdot 10^6$
$^{124}\text{Sb}$	$6 \cdot 10^4$
$^{137}\text{Cs}$	$2,4 \cdot 10^5$
$^{90}\text{Sr}$	$3 \cdot 10^4$
$^{154}\text{Eu}$	$3 \cdot 10^2$
$^{155}\text{Eu}$	$2 \cdot 10^2$

Так же при выборе способа обращения с облучённым реакторным важно учитывать наиболее вероятные соединения, которые будут образовываться данными нуклидами при взаимодействии с конструкционными материалами. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава радиоактивных соединений, преобладающих в облученном ядерном графите, представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Наиболее вероятные формы нахождения радионуклидов в графите

Тип соединения	Тип соединения	Тип соединения	Тип соединения
$^{14}\text{C}$	$^{59}\text{NiCO}_3$	$\text{AmO}_2$	$\text{CsOH}$
$^{14}\text{CO}$	$^{59}\text{NiO}$	$\text{AmCl}_3$	$\text{Sr}$
$^{14}\text{CO}_2$	$^{59}\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Am}(\text{OH})_3$	$\text{SrO}_2$
$\text{PuO}_2$	$\text{UO}_2$	$\text{Am}_2\text{O}_3$	$\text{B}_4\text{C}$
$\text{PuOCl}$	$\text{U}_3\text{O}_5$	$\text{Cs}$	$\text{PuC}$
$\text{PuCl}_2$	$\text{UOCl}_2$	$\text{Cs}_2\text{O}_3$	$\text{PuC}_2$
$^{59}\text{Ni}$	$\text{UOCl}$	$\text{CsCl}$	$\text{Pu}_2\text{C}_3$

Анализ показал, что графит содержит множество радиоактивных нуклидов связанных в соединения, при развале которых часть будет химически активна. При очистке графита данные соединения с определенной вероятностью будут распадаться, и образовываться летучие радиоактивные соединения.

**Выводы.** Показано, что в процессе облучения графитовой кладки при эксплуатации канальных уран-графитовых ядерных реакторов происходит изменение его физико-химических свойств. Это связано с тем, что графит подвергался интенсивной нейтронной бомбардировки, в результате которой происходило накопление различных дефектов. При этом существенный вклад в изменение химических свойств графита вносило образования широкого спектра соединений углерода и радионуклидов, которые накапливались на всей (внутренней и внешней) поверхности графита. Поэтому облученный реакторный графит существенно отличается от необлученного, что делает необходимым искать новые подходы для его переработки путем проведения объемной дезактивации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00382 мол\_а.*

### **Список литературы**

1. [Электронный ресурс]. <http://www.world-nuclear.org/info/reactors.html>
2. . Verzilov Yu.M, Bushuev A.V., Zubarev V.N. e.a. Characterization of beta-emitting radionuclides in graphite from reactors moderator stack and research reactor thermal column. //ICEM99 Conf., Nagoya, Japan, 26-30 Sept. 1999
3. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А.. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов. // Известия ТПУ – 2007. – Т.310 №2. – С. 94–98.
4. Александров В.П.. Способ обработки радиоактивных графитовых отходов. // Патент № RU 2273068C1 G21F9/28 – 2006.
5. Харьков Д.В.. Влияние высокодозного нейтронного облучения на изменение физических свойств реакторного графита. //Диссертация. Димитровград 2011
6. Воеводин В.Н., Грибанов Ю.А., Гурин В.А. и др. Углерод графитовые материалы в ядерной энергетике. // ВАНТ – 2015. №2(96) . – С. 52-64.
7. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Пешков А.В. и др. Сравнительный термодинамический анализ процессов переработки радиоактивного графита сжиганием в атмосфере воздуха и окислением в солевом расплаве.//