

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВС-ПРОЦЕССА

Э.Е. Коновалов*, С.В. Юдинцев, Б.С. Никонов****

** ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского, г. Обнинск*

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, г Москва*



Проведены экспериментальные исследования высокотемпературных процессов переработки материалов, моделирующих различные виды высокоактивных отходов (ВАО), с инкорпорацией радионуклидов в структуру устойчивых, изолирующих от окружающей среды минералоподобных новообразований. В основу процессов переработки положена новая внепечная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющая при высокой температуре в течение короткого времени синтезировать устойчивые тугоплавкие матричные материалы, иммобилизующие биологически значимые радионуклиды отходов.

На долю жидких ВАО приходится около 97% суммарной активности. Эти отходы в основном образуются в результате переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и представляют наибольшую радиационную опасность из-за их высокой удельной радиотоксичности и наличия долгоживущих радионуклидов. Продолжительность радиационной опасности ВАО исчисляется сотнями тысяч лет. При обращении с ВАО стадия захоронения кондиционированных отходов является критичной по экологической безопасности. Это объясняется наличием в ВАО радионуклидов актиноидов и нескольких долгоживущих (с периодом полураспада более 100 000 лет) продуктов деления (^{135}Cs , ^{129}I , ^{126}Sn , ^{99}Tc , ^{93}Zr). Несмотря на небольшие массовые количества ВАО, подлежащие геологическому захоронению, эти отходы являются одной из причин, сдерживающих развитие мировой атомной энергетики.

Экологически значимой проблемой является также изоляция от биосферы радиоактивных отходов, содержащих ^{137}Cs и ^{90}Sr , радиотоксичность которых сохраняется в течение 300–500 лет. На период около четырех поколений эти радионуклиды, содержащиеся в отходах, будут определяющими по радиационному воздействию на окружающую среду. Поэтому проблеме изоляции от биосферы радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr необходимо уделять особое внимание.

Для обеспечения безопасности жидкие ВАО изолируют от окружающей среды

включением в устойчивые к природным средам матричные материалы. Выбор устойчивых матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и технологических процессов их синтеза является важнейшей задачей проблемы кондиционирования ВАО. Разработка таких матриц в научных центрах России и за рубежом проводится уже несколько десятков лет, однако в настоящее время только неорганические стекла нашли промышленное применение. Обладая многими положительными свойствами, матрицы из стекла имеют существенный недостаток – термодинамическую неустойчивость. Поэтому с течением времени вследствие термических воздействий они подвергаются кристаллизации, приводящей к ухудшению химической устойчивости и прочности стекол. В настоящее время большинство отечественных и зарубежных специалистов в области обращения с ВАО считают, что наиболее перспективными материалами для иммобилизации радионуклидов ВАО являются различные типы минералоподобных композиций-аналогов природных минералов, показавших свою долговременную стабильность (долговечность) в условиях воздействия природных сред [1–3]. Долговечность этих матричных материалов показана самой природой. Принципиальным положительным свойством таких матриц является возможность допирования радионуклидов в структуру новообразований, образующих эти материалы. При этом выход радионуклидов в окружающую среду определяется долговечностью таких новообразований, отличающихся химической и термодинамической устойчивостью даже в экстремальных природных условиях.

Развитию этих работ, ограничивающихся пока лабораторными исследованиями и испытаниями демонстрационного оборудования, способствует новое решение в технологии кондиционирования ВАО: предварительное фракционирование жидких отходов. В результате фракционирования радионуклиды ВАО, концентрирующиеся в относительно небольших объемах без балластных компонентов, могут быть иммобилизованы в индивидуальные специфичные для данной фракции синтетические минералоподобные матрицы (СММ). Чаще всего рассматриваются две основные фракции: фракция щелочных и щелочноземельных элементов, содержащих ^{137}Cs и ^{90}Sr , и фракция актиноидов (An) и лантаноидов (Ln). При фракционировании жидких ВАО с разделением отдельных групп, близких по химическим свойствам радионуклидов, значительно упрощается выбор продукта для прочного фиксирования радионуклидов. Способы иммобилизации ВАО в минералоподобные материалы связаны с использованием высокотемпературной технологии, осуществляемой в режимах плавления тугоплавких материалов, горячего прессования или холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Это требует применения сложного, энергоемкого высокотемпературного оборудования, что затрудняет реализацию промышленных технологий кондиционирования ВАО. Применение для этих целей относительно простой внепечной СВС-технологии значительно упрощает процесс переработки ВАО [4–9].

Процесс СВС относится к новым технологиям и отличается высокими технико-экономическими показателями и экологической чистотой. При этом процессе после инициирования, например, электроподжигом протекают самопроизвольные химические превращения при кратковременном разогреве продуктов реакции до температур порядка 2000–3000°C в волне горения, распространяющейся в исходной порошкообразной или подпрессованной шихте.

В состав шихты металлотермического СВС входят энергообразующие компоненты: горючее – металлические порошки элементов с большим сродством к кислороду (Al, Ti, Zr) и окислители – богатые кислородом оксиды, содержащие элементы металлов с относительно низким сродством к кислороду (Fe_2O_3 , MoO_3 , MnO_2 , BaO_2 , CuO и др.), а также структурообразующие добавки. Эти добавки содержат оксиды элементов, которые вместе с элементами горючего являются основными компонентами, формирующими целевой СММ. К этим оксидам относятся TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO

и $(\text{Na,K})_2\text{O}$. Элементный состав СВС-шихты подбирается с учетом образования конкретного целевого СММ, включающего в структуру своих новообразований рассматриваемые радионуклиды.

Радионуклиды ВАО могут вноситься в СВС-шихту в форме кальцинатов ВАО или в форме сорбентов, содержащих извлеченные из жидких ВАО радионуклиды. Последний вариант более перспективен, т.к. исключает дорогостоящий процесс кальцинации отходов и опасные операции при работе с пылящим радиоактивным материалом.

Для сорбционного извлечения радионуклидов из жидких фракций ВАО рекомендуется использовать метод так называемой сверхстехиометрической сорбции [10,11], при котором радионуклиды в форме нитратов осаждаются на частичках сорбентов при упаривании жидких отходов, а далее, после термической обработки этих сорбентов, переходят в оксидную форму. Полученные сорбционно-кристаллизационные концентраты (СКК), введенные в СВС-шихту, принимают участие в формировании новообразований в составе СММ. Элементы сорбентов являются одними из структурообразователей, радионуклиды изоморфно входят в эти структуры. Для фракции An–Ln рекомендуется использовать сорбенты типа «Термоксид» на основе оксидов титана, иттрия, алюминия и циркония; для фракции Cs–Sr – кремнеземистые сорбенты (силикагель, трепел, клиноптилолит и др.).

В некоторых случаях при обезвреживании твердых ВАО в режиме СВС (например, отходов графита), когда отделение радионуклидов от основного компонента затруднительно, отходы могут быть внесены в СВС-шихту после их перемалывания. При этом балластный материал после СВС-процесса также претерпевает химическое превращение, входя в состав целевого продукта.

Предлагаемый способ иммобилизации ВАО отличается безотходностью и малооперационностью, позволяющей реализовать процесс на высоком уровне механизации и автоматизации.

Наиболее сложный участок технологии кондиционирования ВАО в режиме СВС – это компактирование целевого продукта. Чаще используют его прессование вслед за горением. Проводятся исследования и разработка более простых способов получения компактного продукта необходимой плотности.

В табл.1 представлены уравнения исследованных в режиме СВС химических реакций, лежащих в основе получения СММ с целью их использования для иммобилизации актиноидов ВАО. Указанные целевые продукты допируются актиноидами в результате изоморфного замещения ими некоторых структурообразующих элементов с формированием таких СММ, как, например, пироксид $(\text{Y An Ln Ca})_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-x}$, цирконолит $(\text{Ca An Ln})(\text{Zr An})(\text{Ti Al})_2\text{O}_7$, Y-Al гранат $(\text{Y An Ln Ca})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, кубический диоксид циркония со структурой флюорита $(\text{Zr Y An Ln})\text{O}_{2-x}$ и перовскит $(\text{Ca An Ln})\text{TiO}_{3-x}$. Оксид кальция вносят в шихту для компенсации положительного заряда решетки СММ, содержащей трехвалентные элементы, при внедрении в нее An^{4+} . Указанным СММ в настоящее время уделяется преимущественное внимание при разработке способов иммобилизации радионуклидов ВАО.

Для регулирования энергетики экзотермических твердофазных процессов синтеза СММ и реализации спокойного режима твердофазного горения в исходную шихту рекомендуется добавлять разбавитель (как правило, оксид элемента-горючего). Подбирая значения «х», регулируют содержание разбавителя в шихте, для обеспечения оптимального режима горения. Роль разбавителя могут выполнять также сорбенты, содержащие радионуклиды.

Ниже рассмотрены результаты трех лабораторных исследований процессов иммобилизации модельных ВАО в СММ с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Таблица 1

Уравнения химических реакций образования в режиме СВС синтетических минералоподобных матриц (СММ), рекомендуемых для иммобилизации актиноидов

Энергоноси- тель	Окислитель	Структурообра- зователь	Структурообразо- ватель-разбавитель	Целевой продукт (СММ)	Металл
$(1-x)\text{Ti}$	$+ 2(1-x)/m \text{ Me}_n\text{O}_m$	CaO	$+ x\text{TiO}_2$	$= \text{CaTiO}_3$ перовскит	$+ 2n(1-x)/m \text{ Me}$
$(2-x)\text{Ti}$	$+ 2(2-x)/m \text{ Me}_n\text{O}_m$	Y_2O_3	$+ x\text{TiO}_2$	$= \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ пирохлор	$+ 2n(2-x)/m \text{ Me}$
$(2-x)\text{Ti}+\text{Zr}$	$+ 2(3-x)/m \text{ Me}_n\text{O}_m$	CaO	$+ x\text{TiO}_2$	$= \text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ цирконолит	$+ 2n(3-x)/m \text{ Me}$
$(1-2x)\text{Nb}$	$+ 5(1-2x)/2 \text{ CuO}$	$0,5 \text{ Y}_2\text{O}_3$	$+ x\text{Nb}_2\text{O}_5$	$= \text{YNbO}_4$ фергусонит	$+ 5(1-2x)/2 \text{ Cu}$
$(5-2x)\text{Al}$	$+ 3(5-2x)/2m \text{ Me}_n\text{O}_m$	$1,5 \text{ Y}_2\text{O}_3$	$+ x\text{Al}_2\text{O}_3$	$= \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ гранат	$+ 3n(5-2x)/2m \text{ Me}$
$(0,9-x)\text{Zr}$	$+ 2(0,9-x)/m \text{ Me}_n\text{O}_m$	$0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$	$+ x\text{ZrO}_2$	$= (\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ структура флюорита	$+ 2n(0,9-x)/m \text{ Me}$

Me_nO_m – оксиды-окислители (MoO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , BaO_2 , CuO и др.).

СИНТЕЗ ПИРОХЛОРА С ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ ИМИТАТОРОВ РАДИОНУКЛИДОВ ВАО

Используемый в работе сорбционно-кристаллизационный концентрат (СКК) получен способом сверхстехиометрической сорбции из модельных азотно-кислых растворов фракции ВАО An-Ln-Zr с соотношением элементов U-Nd-Zr , как 15–65–20 масс. %. Если обозначить через «z» массу сорбата в граммах (в пересчете на элементы) на 1 г сорбента («Термоксид» на основе TiO_2), то продукт СКК можно представить в виде условного соединения с формулой

$$[(\text{UO}_2)_{0,10z} (\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,36z} (\text{ZrO}_2)_{0,35z} 2\text{TiO}_2].$$

Включив в структурную позицию иттрия титанатного пирохлора ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) элементы, сорбированные из модельного раствора и включенные в СКК, получим стехиометрическую формулу синтезируемого пирохлора

$$(\text{U}_{0,10z} \text{Nd}_{0,72z} \text{Zr}_{0,35z} \text{Ca}_{0,45z} \text{Y}_{2-1,62z})\text{Ti}_2\text{O}_7.$$

В эту формулу включен также оксид кальция в количестве, эквивалентном содержанию четырехвалентных катионов, для компенсации положительного заряда решетки пирохлора.

Формирование СВС-шихты и синтез пирохлора в режиме СВС проводили в соответствии с уравнением химической реакции

$$x\text{Ti} + \frac{2x}{3} \text{MoO}_3 + \frac{2-1,62z}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + 0,45z\text{CaO} + [(\text{UO}_2)_{0,1z}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,36z}(\text{ZrO}_2)_{0,35z}2\text{TiO}_2] =$$

$$= (\text{U}_{0,10z}\text{Nd}_{0,72z}\text{Zr}_{0,35z}\text{Ca}_{0,45z}\text{Y}_{2-1,62z})\text{Ti}_2\text{O}_7 + \frac{2x}{3} \text{Mo}. \quad (1)$$

Значение «x» выбиралось экспериментально для поддержания необходимых условий горения, при которых реализуется оптимальная энергетика процесса. В настоящей работе при значении $z = 0,4$ было принято $x = 2$. При этом расчетное количество состава целевого продукта СВС соответствовало (мас %): пирохлор – 58,5, рутил – 23,1, молибден – 18,4.

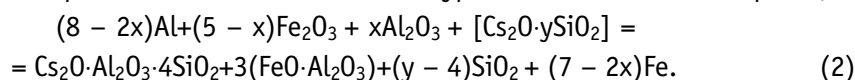
СВС-процесс проводили в графитовых тиглях, термоизолированных шамотовым блоком. Инициирование процесса осуществляли электроподжигом СВС-шихты.

Результаты фазового рентгенодифрактометрического анализа СВС-продукта, данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) свидетельствуют о реализации процесса, соответствующего уравнению (1), с образованием трех кристаллических фаз со структурой типа пирохлора, рутила и металлического молибдена (рис.1, 2 и табл. 1) в количествах, близких к расчетному составу целевого продукта. Пирохлоры 1 и 2 отличаются содержанием неодима и иттрия. Формулы пирохлора удовлетворительно рассчитываются на стандартные с 7 атомами кислорода. Отметим также отсутствие остатков оксидов редких земель и урана в составе продукта синтеза, что отличает его в лучшую сторону от матриц, изготовленных из оксидной смеси с добавлением кальцината. Результаты анализа показали, что небольшая часть молибдена вошла в состав диоксида титана (рутила). Элементарный молибден образует в СВС-продукте выделения изометричной формы размером от первых сотен до нескольких мкм.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЦЕЗИЯ В СММ НА ОСНОВЕ ПОЛЛУЦИТА

Единственным собственным минералом цезия является поллуцит ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), который встречается в природе в виде твердого раствора с устойчивым минералом анальцимом ($(\text{Na,Cs})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Для синтеза минералоподобной матрицы на основе поллуцита с целью использования его для иммобилизации радионуклидов цезия предложен алюмотермический процесс в режиме СВС в соответствии с уравнением химической реакции



Цезий вносили в СВС-шихту в виде сорбционно-кристаллизационного концентрата (СКК) после сверхстехиометрической сорбции из модельных растворов ВАО на силикагеле. Этот продукт можно представить в виде условного соединения $[\text{Cs}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2]$. Для регулирования энергетики процесса с целью реализации более спокойного режима твер-

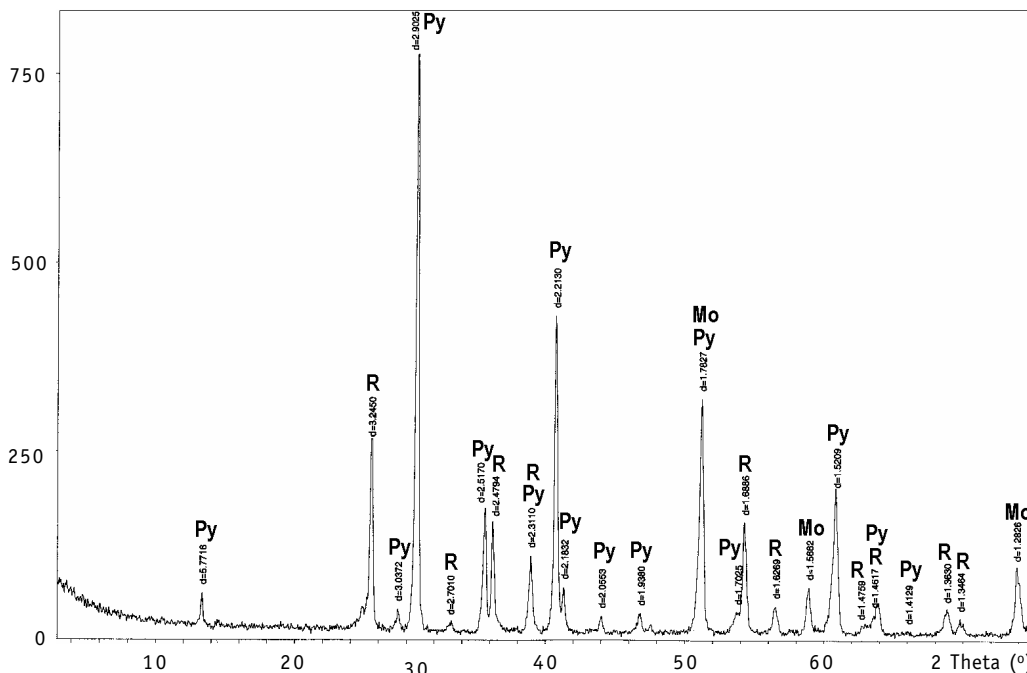


Рис. 1. Дифрактограмма образца № 11: Py – пирохлор; R – рутил; Mo – молибден

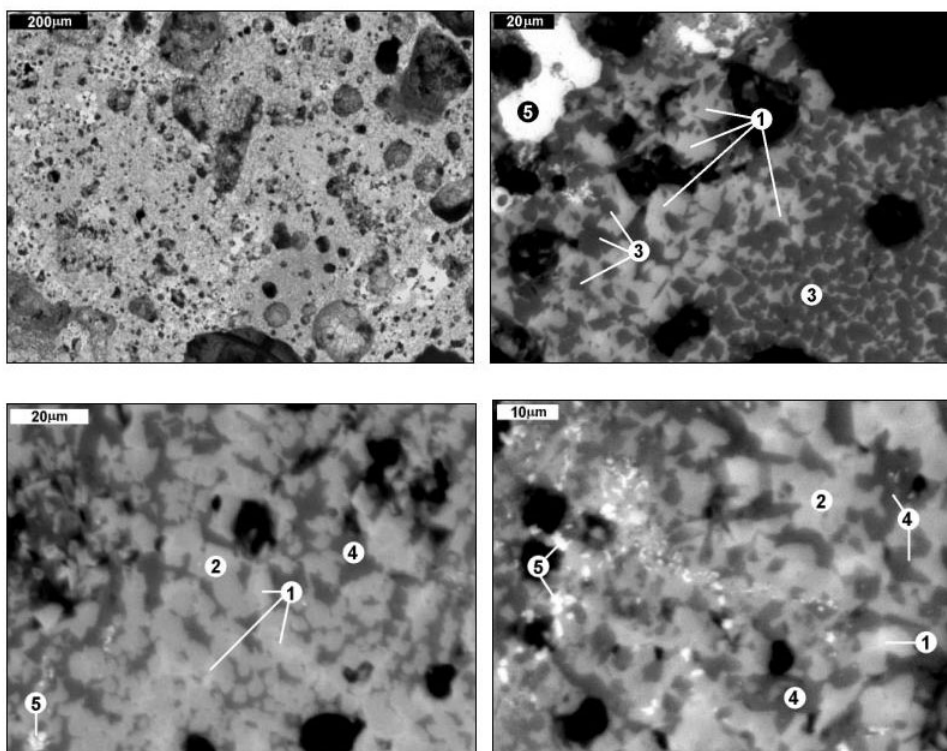


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение участков образца №11 при различном увеличении в разных его частях: 1 – пироклор-1; 2 – пироклор-2; 3 – рутил-1; 4 – рутил-2; 5 – Мо; черное – поры

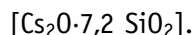
Таблица 2

Состав и формулы пироклоров по данным СЭМ/ЭДС

Окислы	Пироклор-1 (Nd)			Пироклор-2 (Y)		
	1	2	3	1	2	3
CaO	3.05	4.34	3.30	1.75	1.81	3.55
TiO ₂	45.30	43.41	45.27	41.64	41.57	44.28
Y ₂ O ₃	10.31	14.11	17.15	42.57	33.39	25.95
ZrO ₂	5.84	5.54	6.17	4.46	4.65	4.89
MoO ₂	5.98	2.25	3.16	4.03	6.67	2.80
Nd ₂ O ₃	26.11	24.96	20.44	4.59	9.37	14.80
UO ₂	3.40	5.39	4.51	0.96	2.54	3.74
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Кристаллохимические формулы						
Ca ⁺²	0.22	0.31	0.23	0.12	0.13	0.25
Ti ⁺⁴	2.24	2.19	2.22	2.00	2.02	2.16
Y ⁺³	0.36	0.50	0.60	1.45	1.15	0.89
Zr ⁺⁴	0.19	0.18	0.20	0.14	0.15	0.15
Mo ⁺⁴	0.18	0.07	0.10	0.12	0.20	0.09
Nd ⁺³	0.61	0.60	0.48	0.10	0.22	0.34
U ⁺⁴	0.05	0.08	0.07	0.01	0.04	0.05
Σ катионов	3.85	3.93	3.88	3.95	3.90	3.93
Σ O ⁻²	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00

дофазного горения СВС-шихту при необходимости разбавляли некоторым количеством Al_2O_3 , характеризуемым значением «х».

Данные рентгенодифрактометрического анализа и сканирующей электронной микроскопии в отраженных электронах образцов СВС-продукта свидетельствуют о реализации процесса, соответствующего уравнению (2) с образованием трех кристаллических фаз – поллуцита, герцинита ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) со структурой шпинели, металлического железа и незначительного количества стеклофазы. В этих опытах использован СКК состава



На рис. 3, 4 и в табл.3 приведены результаты исследований структуры и состава целевого СВС-продукта. Показан одинаковый фазовый состав синтезированных в режиме СВС образцов. Данные, приведенные на рис. 3 и 4, характеризуют один и тот же образец. Поллуцит наблюдается в виде кристаллов и их агрегатов причудливой или изометрической формы. Его количество оценивается величиной около 50 об. %. Состав поллуцита хорошо рассчитывается на теоретическую формулу с 6 ат. кислорода $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (табл. 3). На картинах в отраженных электронах стекло, количество которого весьма незначительно, имеет темно-серый цвет; в нем наблюдаются кристаллы шпинели (герцинита) скелетной формы (рис.4). Размер этих кристаллов не превышает 2–3 мкм. По сравнению с идеальной формой (FeAl_2O_4) герцинит содержит примесь SiO_2 и Cs_2O , что связано, вероятно, с захватом электронным пучком вмещающего стекла при анализе. Металлическое железо в образце распределено неравномерно, образуя шарики размером от 2–5 до 20 мкм. В составе железа отсутствуют какие-либо элементы-примеси.

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ГРАФИТА

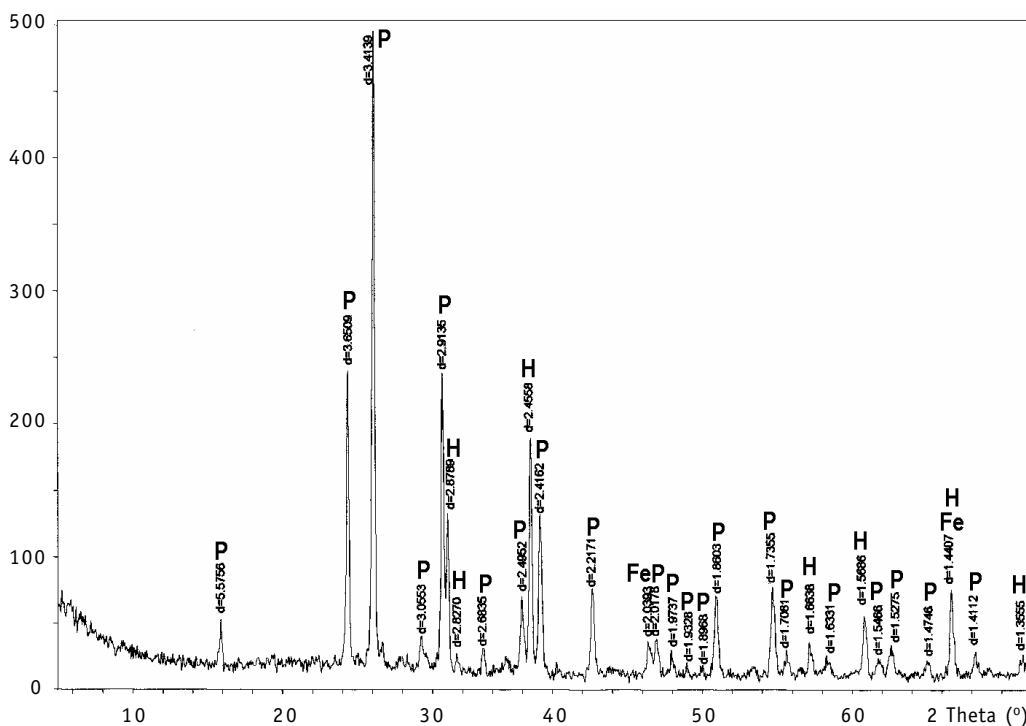


Рис. 3. Дифрактограмма образца 66: P – поллуцит; H – герцинит; Fe – мет. железо

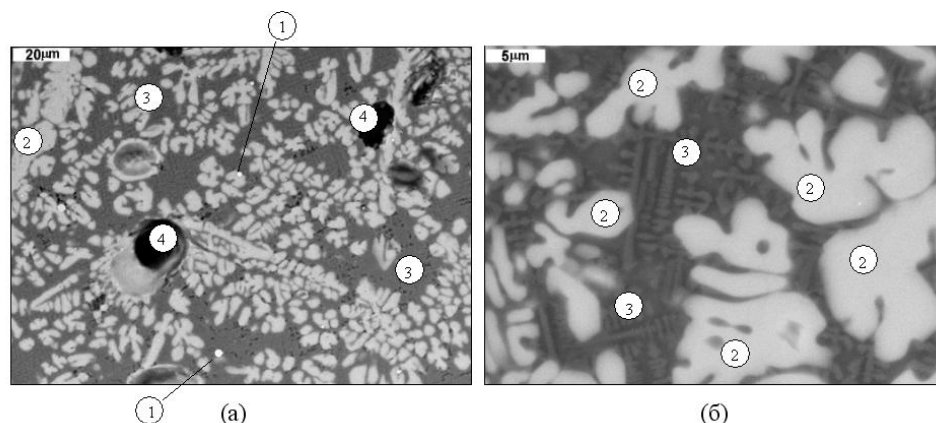


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение участков образца № 66: (а) – общий вид, (б) – деталь; 1 – металлическое железо; 2 – поллучит; 3 – скелетные кристаллы герцинита в стекле; 4 – поры

Состав поллучита, герцинита и стекла в образце № 66 по данным СЭМ /ЭДС

Таблица 3

Окислы	Поллучит			Герцинит			Стекло	
Al ₂ O ₃	15.62	15.43	14.93	37.46	40.52	37.17	22.20	23.08
SiO ₂	38.91	39.93	40.29	16.10	15.42	22.56	35.75	34.18
FeO	–	–	–	41.09	40.87	36.85	38.05	37.84
Cs ₂ O	45.47	44.64	44.78	5.36	3.19	3.42	4.00	4.90
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Кристаллохимические формулы								
Al ⁺³	0.96	0.94	0.91	1.32	1.39	1.23		
Si ⁺⁴	2.03	2.05	2.07	0.48	0.45	0.63		
Fe ⁺²	–	–	–	1.03	1.00	0.87		
Cs ⁺¹	1.01	0.98	0.98	0.07	0.04	0.04		
Σ катионов	4.00	3.97	3.96	2.89	2.88	2.77		
Σ O ⁻²	6.00	6.00	6.00	4.00	4.00	4.00		

В КАРБИДООКСИДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

После снятия с эксплуатации уран-графитовых реакторов остается значительное количество радиоактивной кладки графита. Радиоактивность отработавшего графита определяется, в основном, двумя источниками: наведенной активностью за счет активации примесей, содержащихся в исходном графите, и активностью радионуклидов, попавших в кладку при нарушении герметичности твэлов.

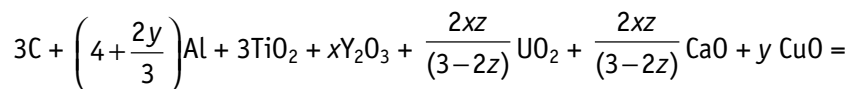
Основная масса графита относится к отходам среднего уровня удельной активности. Его радиоактивность определяется преимущественно биологически значимым ¹⁴C.

Участки графитовой кладки вблизи потерявших герметичность аварийных твэлов содержат фрагменты топлива и относятся к высокоактивным отходам (ВАО графит). Графит является химически устойчивым материалом. Поэтому для изоляции от окружающей среды основную часть графитовой кладки со средним уровнем удельной активности целесообразно консервировать соответствующей обработкой поверхностей графитовых блоков с последующим захоронением. Однако незначительная по массе

часть графита вблизи аварийных участков, содержащих фрагменты ядерного топлива с топливными элементами и продуктами их деления, относится к категории высокоактивных отходов и подлежит кондиционированию с переработкой в устойчивые материалы для долговечной изоляции от биосферы. Технология такой переработки должна предусматривать возможность прочной фиксации в продукте переработки элементов ядерного топлива, основных продуктов его деления, а также радионуклида ^{14}C . Целесообразно также, чтобы эта технология предусматривала одностадийность процесса переработки, без образования вторичных РАО. Таким требованиям в наибольшей мере соответствует способ переработки ВАО графита в режиме СВС. В этом случае топливные элементы, продукты распада и деления инкорпорируются в структуру устойчивого минералоподобного материала, а ^{14}C – в структуру карбида титана. Оба этих матричных материала входят в состав устойчивого композита.

Для получения СВС-шихты графит перемалывают и смешивают с порошком алюминия (горючее), порошком TiO_2 и структурообразующими добавками. К ним, в первую очередь, относится оксид иттрия для образования в целевом композиционном продукте Y-Al граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), в структуру которого инкорпорируются элементы An и Ln. В Y-Al гранат могут изоморфно входить и другие разновалентные катионы.

Процесс переработки ВАО графита в режиме СВС характеризуется уравнением химической реакции



Тип анода – Cu

Интенсивность приведенная

Вся шкала = 655

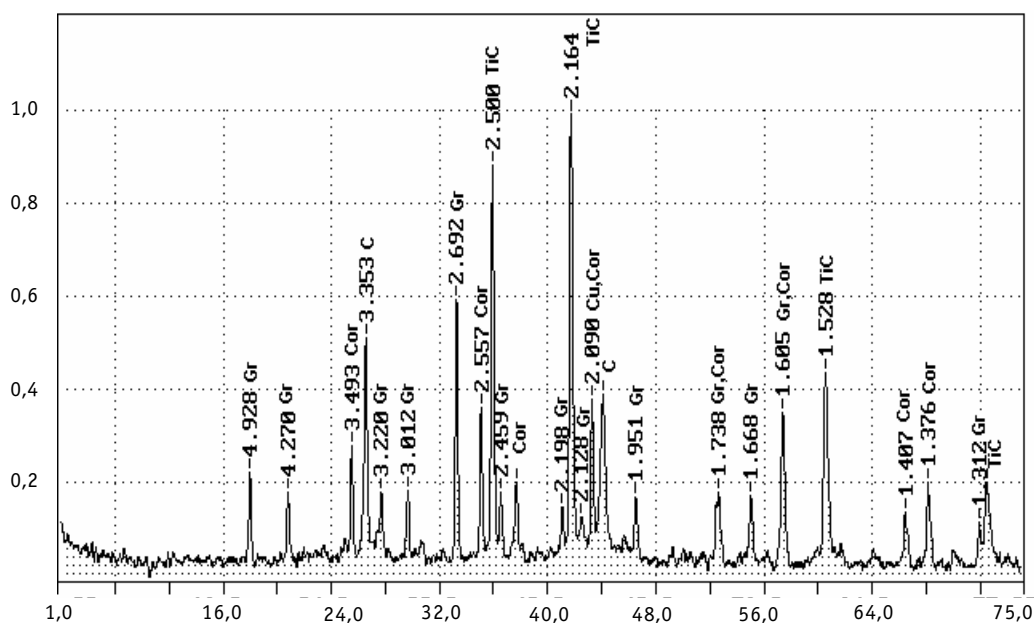


Рис. 5. Дифрактограмма образца 44 (продукта переработки модельного ВАО графита): Gr – гранат, TiC – карбид титана, Cor – корунд, C – графит, Cu – мет. медь

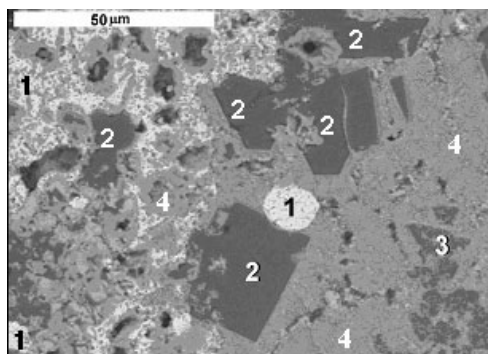


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение в отраженных электронах строения образца (продукта переработки модельных ВАО графита): 1 – медь, 2 – корунд, 3 – корунд + TiO_2 , 4 – гранат

$$= 3\text{TiC} + \left(2 + \frac{y}{3} - \frac{5x}{(3-2z)}\right) \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{2x}{(3-2z)} (\text{Y}_{3-2z} \text{U}_z \text{Ca}_z) \text{Al}_5\text{O}_{12} + y \text{Cu}. \quad (3)$$

В качестве имитатора радионуклидов, входящих в отходы графита, в шихту был введен оксид урана.

В виде добавки в шихту в некоторых случаях вносят оксид меди для усиления энергетики процесса твердофазного горения и улучшения теплофизических и механических свойств целевого продукта. Выбор переменных значений «х» и «у», которые влияют на режим горения, уточняется экспериментально в зависимости от количества шихты и условий теплообмена с окружающей средой при горении.

На рис.5 и 6 приведены результаты исследований структуры целевого СВС-продукта, которые показали соответствие процесса синтеза уравнению химической реакции (3).

Самостоятельные фазы оксидов, вносимых в шихту в качестве структурообразующих добавок и имитаторов радионуклидов ВАО, не были обнаружены, что свидетельствует об их вхождении в структуру граната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере модельных систем, имитирующих различные виды ВАО, показана целесообразность использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для переработки ВАО с иммобилизацией радионуклидов в устойчивые, надежно изолирующие их от биосферы, кристаллические минералоподобные материалы.

Литература

1. Полуэктов П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И. Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами//Рос. хим. журнал. – 2005. – Т. XLIX. – № 4. – С. 29-41.
2. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Соболев И.А., Стефановский С.В. Минералогия и геохимия консервирующих матриц высокоактивных отходов//Геология рудных месторождений. – 1997. – Т. 39. – №3. – С. 211-228.
3. Балувев А.В., Галкин Б.Я., Митяхина В.С., Исупов В.К. Отходы переработки ядерных материалов и вещества – матрицы для их иммобилизации (аналитический обзор)//Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – №4. – С. 295-307.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С., Загоржевский В.В., Ратников В.И., Воробь-

ев А.В., Коновалов Э.Е., Лисица Ф.Д., Старков О.В. Способ обезвреживания радиоактивных отходов переменного состава/Патент РФ №2065216. – 1996. – Приоритет 18.03.94.

5. Коновалов Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П., Гудков Л.С. Синтез в режиме СВС аналогов устойчивых минералов для иммобилизации радиоактивных отходов//Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1997. – № 3. – С.36-39.

6. Глазовский Э.М., Куприн А.В., Пелевин Л.П., Коновалов Э.Е., Старков О.В., Леваков Е.В., Постников А.Ю., Лисица Ф.Д. Иммобилизация высокоактивных отходов в устойчивые матричные материалы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза//Атомная энергия. – 1999. – Т. 87. – Вып. 1. – С.57-61.

7. Глазовский Э.М., Юдинцев С.В., Куприн А.В., Пелевин Л.П., Коновалов Э.Е., Величкин В.И., Мясоедов Б.Ф. Изучение кристаллических матриц актиноидов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом//Радиохимия. – 2001. – Т. 43. – № 6. – С. 557-562.

8. Коновалов Э.Е., Старков О.В., Глазовский Э.М., Мышковский М.П., Куприн А.В., Пелевин Л.П., Гудков Л.С., Нардова А.К. Иммобилизация цезия и стронция, фиксированных на силикагеле, в минералоподобные матрицы в режиме СВС//Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 4. – С. 382-384.

9. Глазовский Э.М., Куприн А.В., Коновалов Э.Е., Пелевин Л.П., Мышковский М.П., Дзекун Е.Г., Глаголенко Ю.В., Скобцов А.С. Способ иммобилизации высокоактивных отходов – фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (варианты)/Патент РФ №2210824. – 2003. – Приоритет от 17.07.2001.

10. Нардова А.К., Корченкин К.К., Машкин А.Н. Способ отверждения растворов трансурановых элементов/Патент РФ №2095867. – 1997. – Бюл. № 31, 10.11.97.

11. Корченкин К.К. Иммобилизация долгоживущих радионуклидов на силикагеле методом сверхстехиометрической сорбции/Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. к.т.н. – Озерск, 2000.

Поступила в редакцию 1.09.2006

Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 10 pages, 2 tables, 8 illustrations. – References – 7 titles.

Results of hydrodynamic and thermal experiments on the models of window target of accelerator driven system carried out in the State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering are presented in the paper.

In real facility lead-bismuth flow should provide the needed heat removal from the membrane, as well as from the target volume. The target is an annular channel, in which coolant flow turns through 180 degrees near the membrane and enters the central tube with the distributing grid installed.

Hydrodynamic measurements were performed in air test facility. Flow velocity was measured with the use of hot wire anemometers; flow rate was controlled by specially contoured nozzles, pressure drop – by micro manometers and electrical converters. Temperature fields were measured by chromel-copel thermocouples.

Eutectic sodium-potassium alloy was used as a coolant in the thermal model. Temperature field in the coolant was controlled by mobile thermocouple probe, temperature at the membrane surface was measured by mobile thermocouple.

The paper also presents results of benchmark problems on the target model heat transfer. Specialists from Japan, Spain, Italy, Russia, and China participated in the benchmark.

The data obtained in experiments and calculations may be used in improvement of target structure, in verification of numerical codes, in analysis of thermal stresses and strength characteristics of structural elements.

УДК 621.039.534

Hydrodynamics of Header Systems of Nuclear Power Plants \B.N. Gabrianovich, V.N. Del'nov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 9 pages, 3 illustrations. – References – 18 titles.

Experimental studies on hydrodynamics of flowing part of header systems of nuclear power plants were carried out. The results of these studies on cylindrical and plane distributing header systems of different types are presented.

УДК 621.039.76

Problems and Approaches to Management of Spent Nuclear Fuel of Liquid-Metal-Coolant Reactors of Nuclear Submarines \A.V. Zrodnikov, A.N. Zabudko, S.V. Ignatiev, S.A. Nikolaev, D.V. Pankratov, I.E. Somov, G.P. Suvorov, G.I. Toshinskiy, Yu.G. Dragunov, V.S. Vakhrushin, V.S. Stepanov, S.K. Trantin, V.A. Vasilenko, V.P. Zhuravlev, B.V. Filatov, R.D. Filin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 10 pages, 2 illustrations. – References – 13 titles.

The problems on treatment of liquid metal cooled reactor spent fuel were considered and main approaches to solve them were formulated. The latter can be realized as an independent projects to be funded through Russian governmental budget, as well bilateral and multilateral funding by countries-donors within international collaboration on complex utilization of nuclear submarines and rehabilitation of radiation contaminated sites at North-West region of Russian Federation.

УДК 621.039.73

Immobilization of High-active Wastes into Mineral-like Materials by SHS Process \E.E. Konovalov, S.V. Yudinsev, B.S. Nikonov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 11 pages, 3 tables, 6 illustrations. – References – 11 titles.

Experimental investigations have been carried out on high temperature treatment of materials (modeling different types of high active wastes) with incorporation of radionuclides in the

structure of resistant mineral-like new-formations isolating them from the environment. The treatment relies on the new non-oven technology of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS), making it possible at high temperature to synthesize stable refractory matrix materials immobilizing biologically important radionuclides of the wastes.

УДК 621.039.543.4

The Properties of Modified Uranium Dioxide \ I.S. Kurina, V.V. Popov, V.N. Rumyantsev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 8 pages, 7 illustrations. – References – 15 titles.

The results of the researches directed on achievement of new modification of UO_2 fuel microstructure, produced with using of modernized wet technology are presented. This modification allows to improve the thermophysical properties of fuel pellets. It is established, the increase of the thermal conductivity of UO_2 in 2-3 times at 1000°C was achieved owing to the application certain special techniques in the procedures relating to precipitation which results in the formation of nanoparticles less than 30 nm in size. The experimentally-theoretical substantiation of increase of the thermal conductivity of UO_2 is presented.

УДК 621.039.5: 541.44

Irradiation Resistance of Zirconium and Yttrium Hydrides Doped with Erbium, Boron and Gadolinium \ N.G. Primakov, G.A. Birzhevoy, V.A. Rudenko, V.V. Kazarnikov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 9 pages, - References, 9 titles.

Results of investigating the resistance of hydrides of zirconium-erbium and zirconium-boron alloys (two-phase systems) and of hydrides of yttrium-gadolinium alloys (substitutional solid solution) to neutron irradiation in BR-10 fast reactor up to fluences of $3 \cdot 10^{25}$ n/m² at temperatures below 430° C are presented.

It is shown that swelling of yttrium-gadolinium hydrides is higher by factor of 3 as compared with the swelling of zirconium hydride.

УДК: 621.039.534.6: 539.175

Investigations of the Lead Based Liquid Metal Compositions by Neutron Scattering \ N.M. Blagoveshchenskiy, N.I. Loginov, V.A. Morozov, A.G. Novikov, A.V. Puchkov, V.V. Savostin, D.V. Savostin, A.L. Shimkevich; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 9 pages, 9 illustrations, – References, 25 titles.

In the article the results of investigations of microdynamics and microstructure of lead, lead-potassium and sodium-lead melts by method of neutron scattering are presented. Following microscopic characteristics are obtained: the dispersion curves, structure factors, radial distribution functions of atoms. The cluster configurations, which exist in liquid melt matrix, are discussed.

УДК: 621.039.534.6

Technology of Lead-Bismuth Coolant in NPP of the First and Second Generation \ A.D. Efanov, K.D. Ivanov, P.N. Martynov, Yu.I. Orlov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 7 pages, 2 illustrations, – References, 13 titles.

A short history of studying the lead-bismuth alloy as coolant in submarine reactor installations has been put forth. Two basic stages associated with the operation of NPP of the first and second generation with this coolant have been singled out. The major technology problems characteristic of these stages of coolant studying and the ways of their solution have been demonstrated.