

УДК 621.039.7

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ^{36}Cl В ОБЛУЧЕННОМ ЯДЕРНОМ ГРАФИТЕ

© 2020 г. Е. В. Беспала^а, *, А. О. Павлюк^б, С. Г. Котляревский^б, И. Ю. Новоселов^с, **

^аФГУП “Горно-химический комбинат”, Железнодорожск, 636039 Россия

^бАО “Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов”, Северск, 636000 Россия

^сНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: bespala_evgeny@mail.ru

**e-mail: inovoselov@tpu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Работа посвящена анализу процессов накопления в облученном графите уран-графитовых ядерных реакторов долгоживущего радионуклида ^{36}Cl , который является одним из наиболее значимых радионуклидов при оценке безопасности захоронения РАО. Проведен анализ так называемого эффекта “самородка” (Nugget effect), обусловленного существенной неравномерностью содержания ^{36}Cl в пробах облученного графита ядерных реакторов. Различия в концентрациях ^{36}Cl в одних и тех же графитовых элементах достигают 100 раз независимо от эксплуатационных факторов (поток нейтронов, температура). Рассмотрены основные процессы, которые могут влиять на формирование загрязнения ^{36}Cl в облученном графите. Особое внимание уделено определению формы нахождения ^{36}Cl в графите с учетом особенностей его изготовления, включая термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при очистке необлученного графита в газовой среде.

Ключевые слова: облученный графит, эффект “самородка”, хлор, вывод из эксплуатации, радионуклид, неравномерность.

DOI: 10.31857/S1028096020020053

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов и после их окончательной остановки образуются графитовые радиоактивные отходы (РАО), количество которых на сегодняшний день только в Российской Федерации составляет $\approx 60\,000$ тонн.

Период потенциальной опасности $\approx 90\%$ графитовых РАО определяется (главным образом) наличием в составе деталей графитовых кладок долгоживущих радионуклидов ^{14}C , ^{36}Cl и их удельным содержанием. Период полураспада ^{14}C составляет 5370 лет, его удельная активность в графите отечественных уран-графитовых реакторах (УГР) составляет $10^3\text{--}10^6$ Бк/г, для ^{36}Cl – 3.1×10^5 лет и $10^1\text{--}2 \times 10^3$ Бк/г соответственно [1].

Главным условием при обосновании вариантов обращения с графитовыми РАО является обеспечение изоляции содержащихся в них радионуклидов на весь период сохранения ими потенциальной опасности. По оценкам ^{36}Cl по истече-

нии характерного периода $\approx 10^4\text{--}10^5$ лет будет определять основные параметры потенциального влияния облученного графита на окружающую среду и население при захоронении. Более того данный радионуклид практически не задерживается природными материалами при миграции, в то время как долгоживущие актиниды эффективно сорбируются барьерными материалами и материалами вмещающих пород.

Очевидно, что гарантия изоляции радионуклидов на период потенциальной опасности при захоронении или временном хранении графитовых РАО будет определяться не только 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, то выход радионуклидов (в том числе ^{36}Cl) из графитовых РАО будет определяться параметрами их селективного выщелачивания, которые, в свою очередь, зависят от

Таблица 1. Удельная активность ^{36}Cl в различных образцах облученного графита [2–9]

| Страна | Расположение | Тип реактора | Активность ^{36}Cl , Бк/г |
|----------------|---------------------|-------------------|------------------------------------|
| Франция | Маркуль G2 | UNGG | 100–700 |
| Франция | Шинон A3 | UNGG | 7–70 |
| Франция | Сен-Лоран A1 | UNGG | 3–10 |
| Франция | Сен-Лоран A2 | UNGG | 37–100 |
| Франция | Бюже 1 | UNGG | 83–850 |
| Великобритания | Хантерстон А | Magnox | 132–1775 |
| Великобритания | Олдбари | Magnox | ≈425 |
| США | Хэнфорд | Реактор В | ≈2460 |
| США | Хэнфорд | Реактор С | ≈705 |
| США | Хэнфорд | Реактор D | ≈1990 |
| США | Хэнфорд | Реактор DR | ≈1530 |
| США | Хэнфорд | Реактор F | ≈1940 |
| США | Хэнфорд | Реактор KE | ≈1998 |
| США | Хэнфорд | Реактор KW | ≈1920 |
| Россия | ПО Маяк | AB-1 | <13 500* |
| Россия | ПО Маяк | AB-2 | <10 800* |
| Россия | ПО Маяк | AB-3 | <10 800* |
| Россия | ПО Маяк | AI | <5600 |
| Россия | АО “ОДЦ УГР” | И-1 | 54–110 |
| Испания | Вандельос | UNGG | 14–25 |
| Украина | ЧАЭС (блок № 2) | РБМК-1000 | 700–1500 |
| Литва | ИгАЭС (блок № 1) | РБМК-1500 | ≈2600 |
| Швейцария | Дайорит (PSI) | RHWR | 22–414 |
| Швейцария | Протеус (PSI) | Исследовательский | 0.003–0.031 |
| Дания | Risoe National Lab. | DR-2 | 0.18–40 |
| Германия | АЭС THTR-300 | THTR-300 | 23–370 |
| Германия | Юлих | AVR | ≈800 |

Примечание. * – Из результатов расчета.

формы нахождения и энергии связи долгоживущих радионуклидов со структурой графита. Следовательно, эти данные будут являться определяющими при выполнении прогнозного моделирования миграции радионуклидов, результаты которого являются определяющими при обосновании вариантов захоронения графитовых РАО.

В настоящее время в качестве перспективного подхода к решению проблемы обращения с облученным графитом рассматривается способ приповерхностного захоронения графитовых РАО с предварительной их обработкой. Реализация данного подхода возможна при условии успешного решения задачи селективного удаления доли ^{14}C и ^{36}Cl , характеризующейся более низкой прочностью фиксации в структуре графита. Такой подход может обеспечить снижение потенциальной опасности графита при захоронении и, как следствие, снизить требования к способу и технологии захоронения, что влечет за собой существенное сни-

жение стоимости всего процесса. Эффективность использования данного подхода также определяется формами нахождения и энергией связи долгоживущих радионуклидов со структурой графита.

Таким образом, целью данной работы является оценка возможных соединений, в которых может находиться радионуклид ^{36}Cl , а также анализ причин его образования и накопления в облученном ядерном графите.

АНАЛИЗ НЕРАВНОМЕРНОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ^{36}Cl В ГРАФИТЕ УГР

Обобщенная информация об удельной активности радионуклида ^{36}Cl в облученном графите, отобранном из кладок различных УГР, представлена в табл. 1.

В настоящей работе проведена оценка содержания ^{36}Cl в графите некоторых промышленных

Таблица 2. Результаты оценки содержания ^{36}Cl в графите российских УГР [10]

| Расположение | Тип реактора | Тип графитовых деталей | Активность ^{36}Cl , Бк/г |
|---------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| ФГУП ПО “Маяк” | АВ-1 | Блоки | 250–890 |
| ФГУП ПО “Маяк” | АВ-2 | Блоки | 80–400 |
| АО “ОДЦ УГР” | И-1 | Втулки | 90–450 |
| АО “ОДЦ УГР” | АДЭ-3 | Втулки | 240–670 |
| АО “ОДЦ УГР” | АДЭ-4, АДЭ-5 | Блоки | 10–1100 |
| Ленинградская АЭС-2 | РБМК-1000 | Смесь крошки из графитовых блоков | 570 |
| Курская АЭС | РБМК-1000 | Кольца КТК | 260–920 |

УГР (ПУГР) и реакторов типа РБМК-1000. Результаты сведены в табл. 2.

Результаты настоящих исследований, а также ряда других свидетельствуют о достаточно широком разбросе значений содержания микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , а также удельной активности ^{36}Cl в графите УГР (табл. 1, 2), полученных как при расчетных оценках, так и при экспериментальном определении. На рис. 1 представлены полученные в ходе настоящей работы результаты определения удельной активности ^{36}Cl и ^{14}C (для сравнения) блочного графита в трех точках по высоте двух ячеек графитовой кладки ПУГР и по толщине стенок графитовых блоков в точках отбора. Нейтронно-физические и термодинамические параметры эксплуатации графита в обеих ячейках одинаковы.

Очевидно, что распределение удельной активности ^{36}Cl варьируется в широких пределах (существенно более широких, чем вариация потока нейтронов, температуры облучения и др., учитывая погрешность измерений $\approx 10\text{--}20\%$) как по объему кладки в целом (рис. 1а), так и по толщине стенок отдельных графитовых блоков (рис. 1в–1д). Не наблюдается также общих закономерностей по форме кривых высотного распределения и распределения по толщине стенок блоков. Следует отметить, что, несмотря на более сложную (по нескольким независимым каналам) схему образования, активность ^{14}C с учетом погрешности измерений $\approx 20\%$ практически равномерно распределена (рис. 1е–1з) по сечению графитового блока (существенная неравномерность распределения ^{14}C характерна только для размеров областей графита, сопоставимых с размерами кристаллитов).

Большая вариация величины удельной активности ^{36}Cl , а также отсутствие общих закономерностей распределения ^{36}Cl по объему графитовой кладки и по сечению графитового блока, объясняются, вероятно, тем, что атомы ^{36}Cl содержатся в графите в виде локализованных областей (эффект “самородка”). Распределение данных обла-

стей обладает высокой степенью неравномерности, проявляющейся как в объемах графита с характерными размерами не менее $\approx 1\text{--}2$ мм (толщина образца), так и в объемах с характерными размерами в десятки сантиметров (размер блоков). Такое распределение можно объяснить (предположительно): 1) исходным распределением примесных материнских атомов в виде локальных образований, сформировавшихся при технологическом процессе производства графитовых блоков; 2) протеканием каких-либо более сложных процессов, способствующих формированию локальных областей скопления атомов ^{36}Cl в процессе эксплуатации.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ^{36}Cl В ГРАФИТЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОННЫМ ПОТОКОМ

Долгоживущий радионуклид ^{36}Cl образуется в элементах графитовых кладок независимо от особенностей и режимов эксплуатации УГР. Это обусловлено, в первую очередь, активацией примесей, которые не удаляются при изготовлении графита или сорбируются до его загрузки в активную зону реактора. В табл. 3 представлены основные ядерные реакции, по которым образуется радионуклид ^{36}Cl . К основным ядерным реакциям, приводящим к накоплению радиоактивного хлора в графитовых РАО, относятся: $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ (сечение реакции $\sigma = 43$ барн); $^{39}\text{K}(n, \alpha)^{36}\text{Cl}$ ($\sigma = 0.004$ барн); $^{34}\text{S}(n, \beta^-)^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ ($\sigma = 0.34$ барн). Первые две реакции являются прямыми, последняя – непрямо́й, период полураспада промежуточного радионуклида ^{35}S равен 87 сут. Стоит заметить, что содержание изотопа ^{35}Cl в естественной смеси составляет 34.97%, ^{39}K – 93.26%, ^{34}S – 4.21% (табл. 3).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ГРАФИТА

Рассмотрим процесс производства реакторного графита более подробно с целью определения

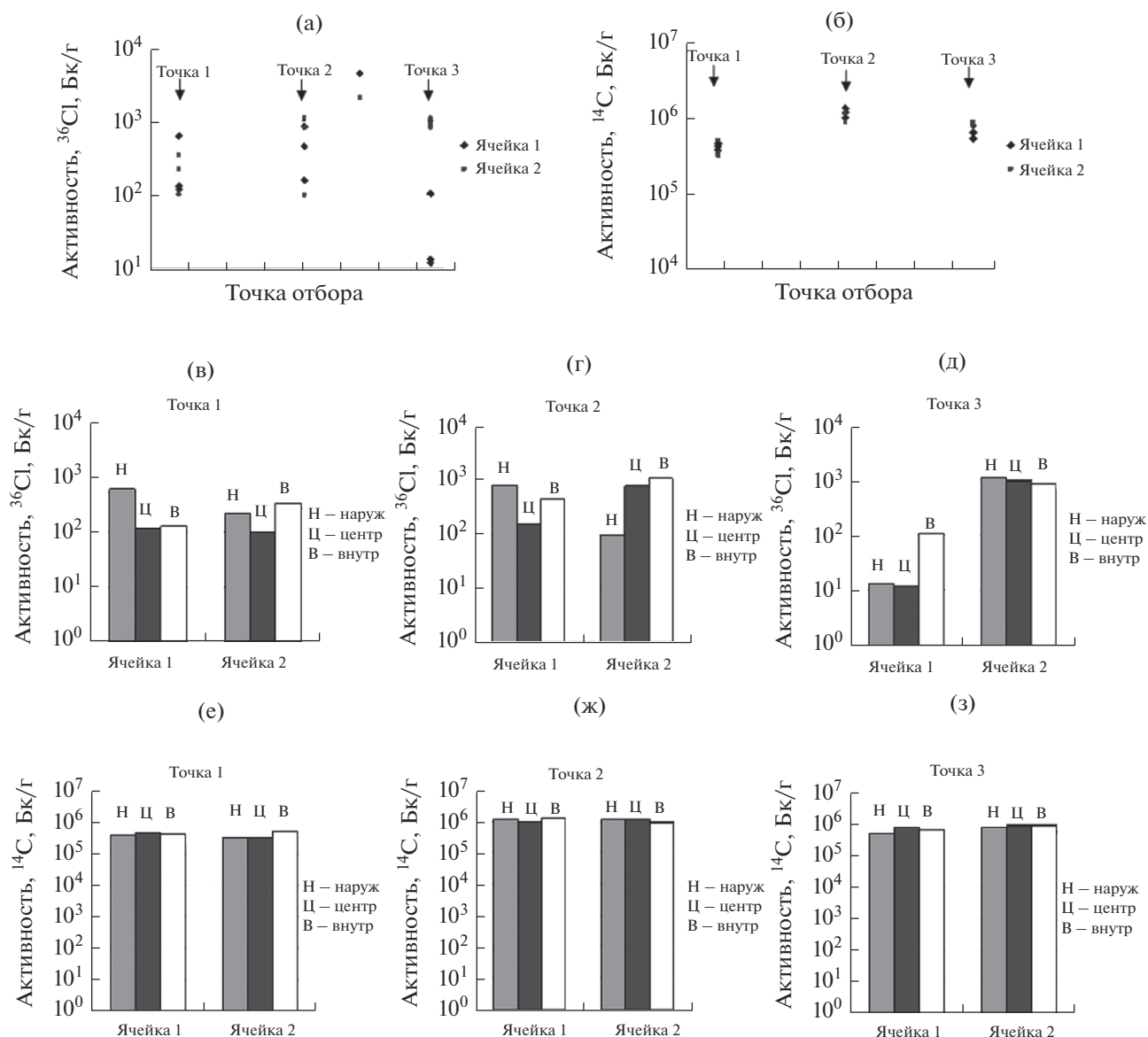


Рис. 1. Распределения удельной активности ^{36}Cl и ^{14}C в графитовой кладке ПУГР: а, б – по высоте ячеек; в–з – по толщине стенок графитовых блоков на отметках отбора (наружная поверхность блока, центр стенки блока, внутренняя поверхность отверстия в блоке).

содержания примесей (хлора, калия, серы) и глубины загрязнения графитовых конструктивных элементов.

Изготовление российского реакторного графита (марки ГР-220, ГР-280, ЭГП-6, ГРП-2, ГР-1

и др.) и европейского/американского (марки TSGBF, TSX, P3AN, PGA, H-327, H-451, IG-11, P3JHA2N и др.) базируется на использовании нефтяных коксов различной микроструктуры, которые являются наполнителем, и каменно-

Таблица 3. Ядерные реакции накопления радиоактивного хлора в графитовых РАО

| Ядерная реакция | Сечение реакции σ , барн | Содержание изотопа в естественной смеси, % |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ | 43 | 34.97 |
| $^{39}\text{K}(n, \alpha)^{36}\text{Cl}$ | 0.004 | 93.26 |
| $^{34}\text{S}(n, \beta^-)^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ | 0.34 | 4.21 |

Таблица 4. Содержание примесей в различных марках реакторного графита, [ppm]

| Примесь | США [19] | Великобритания [20] | Франция [21] | СССР/Россия [10] |
|---------|-----------|---------------------|--------------|------------------|
| Cl | (0.6–35) | ≈2 | (8.1–8.3) | (0.1–10.4) |
| K | (1.4–320) | (0.24–0.36) [22] | (5–50) | ≈1.9 |
| S | (10–175) | 50 | (5–10) | 5–52 |

угольных пеков, служащими связующим. Вместо каменноугольного пека или вещества для пропитки графитового материала используют также синтетические фурановые смолы, которые получают методом Паалы–Кнорра путем циклизации 1,4-дикарбонильных соединений в присутствии катализаторов P_2O_5 и $ZnCl_2$. Несмотря на очистку связующего, в нем присутствует до 0.6% серы.

Основными технологическими этапами производства искусственного ядерного графита являются: измельчение и дробление нефтяного кокса; термическое прокаливание кокса; размол и фракционирование; подготовка связующего; дозирование и смешение кокса со связующими веществами; формование необожженных заготовок; высокотемпературный обжиг; графитация; создание конструктивных элементов УГР. Практически на каждом этапе изготовления происходит накопление различных микропримесей, которые активируются при эксплуатации графита в ядерном реакторе.

Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов происходит в процессе термического прокаливания кокса. В Европе и США этот процесс проводят при температуре ≈1300°C [11], в России (ранее в СССР) нефтяной кокс обрабатывают при диапазоне температур 1100–1300°C без доступа воздуха [12, 13]. Повышение температуры прокаливания с одной стороны повышает упорядоченность структуры двумерных кристаллов, с другой – увеличивает адсорбционную способность коксов. Это приводит к накоплению микропримесей в материале после извлечения из печи, а также в процессе формования необожженных заготовок. Средняя концентрация калия в необожженных заготовках перед процессом высокотемпературной очистки составляет ≈6.08 мкг/г [14].

Наибольшее количество микропримесей в материале накапливается непосредственно при графитации, а также после завершения процесса при извлечении графита из электрических печей сопротивления [15]. Известно, что в печи пространство между заготовками заполняют пересыпкой, которая состоит из литейного кокса, содержащего 0.45–0.50 мас. % серы [16]. В процессе графитации атомы углерода, имеющие на границе обрыва свободные связи, способны присоединять различные элементы (в том числе Cl). Некоторые атомы способны замещать атомы углерода в узлах

кристаллической решетки. Отдельные молекулы могут внедряться между слоями графита, образуя хлориды редкоземельных и переходных металлов. Молекулы хлора способны образовывать ковалентную связь с атомами углерода, калий может находиться в графите в виде твердого раствора замещения, а сера – в свободном состоянии.

Удаление микропримесей после графитации, как правило, проводят путем выдержки полученных графитовых образцов в газовой среде или в вакууме при температуре 2500–3000°C [18]. Очистка в газовой среде характерна для отечественного марок графита. В качестве газа используют хлор и фтор или соединения их содержащие. Некоторый графит очищают с помощью фреона-12 (дифтордихлорметана, CCl_2F_2), гексафторида серы (SF_6) и фреона-10 (тетрахлорметана, CCl_4) [19]. Таким образом, очистка графитовых заготовок приводит, с одной стороны, к удалению большей части микропримесей, а, с другой стороны, к накоплению хлор- и серосодержащих соединений.

Обобщенные данные по содержанию микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , в необлученных графитовых элементах представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, содержание микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , отличается для различных марок реакторного графита. По некоторым данным разброс превышает 100 раз.

Так, наиболее загрязненным является графит, производимый в США, а наиболее чистым – в Великобритании и России. Это объясняется тем, что американский реакторный графит исторически был произведен первым, и технология его очистки еще не была отработана. Французский графит (P3AN, 3JHA2N) имеет невысокую загрязненность, что объясняется использованием специализированных химически активных газов в процессе его очистки при производстве.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ^{36}Cl

Химическая форма радионуклида ^{36}Cl в структуре графитовых РАО будет зависеть от канала образования. Все источники образования данного радионуклида можно условно разделить на две группы: источники, накапливающиеся непосредственно в процессе производства ядерного гра-

фита и после (вплоть до момента выгрузки облученного графита из реактора). В процессе производства графита образование и накопление микропримесей происходит при подготовке кокса и пека, а также в процессе высокотемпературной очистки и графитации. После изготовления графита может происходить адсорбция различных хлорсодержащих и серосодержащих соединений, находящихся в окружающей среде, на поверхности графита (например, HCl, HOCl, NaCl, оксихлориды, SO₂, H₂S, (CH₃)₂S, SO₄²⁻). Также могут адсорбироваться газообразные хлориды, находящиеся в продувочном газе вследствие неполной его очистки, при эксплуатации ядерного реактора. Для зарубежных графитовых элементов характерна их транспортировка до места эксплуатации в таре из поливинилхлорида ([-CH₂-CHCl-]_n), что также приводит к загрязнению поверхности необлученного графита.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРИ ГРАФИТАЦИИ И В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ

С целью определения возможных химических соединений радионуклида ³⁶Cl нами проводилось термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при графитации и в процессе удаления микропримесей. Критерием достижения системой состояния термодинамического равновесия является достижение максимума ее характеристической функции. Для изолированной системы такой функцией является энтропия, а максимальное значение энтропии – критерий достижения равновесного состояния [23, 24]. Для моделирования использовалась специализированная программа TEPRA [25]. Состав фаз и характеристики равновесного состава моделировались с использованием справочной базы данных [26]. Исходное содержание примесей в необлученном графите выбиралось согласно данным, представленным в работе [20]. Расчет проводили в системе графит–газ, где в качестве последнего рассматривались Cl₂, CCl₂F₂, SF₆ и CCl₄. Результаты расчета представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при использовании хлорсодержащих газов (рис. 2а, 2б, 2г) при очистке графитовых заготовок происходит накопление газообразного Cl₂, который проникает внутрь графита через развитую систему пор и адсорбируется на поверхности. При использовании газов Cl₂ и CCl₄ большая часть продуктов реакции, которые в процессе облучения способны образовывать радионуклид ³⁶Cl, представлены в виде хлоридов: C₂Cl₂, CCl, CCl₂, ClCN, KCl, SiCl₂, VCl₂, CaCl₂. В меньшей степени образуются соединения серы, которые, как правило, представлены в виде сероуглерода. При использовании в качестве

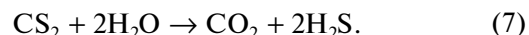
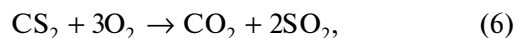
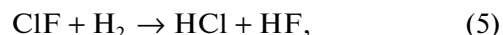
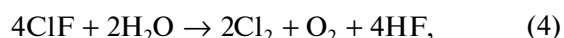
очищающего газа дифтордихлорметана происходит одновременно два процесса: хлорирование и фторирование поверхности графита. Практически все имеющиеся примеси взаимодействуют с фтором и удаляются с очищаемой поверхности. Однако возможно образование соединений ClF и KF, которые в дальнейшем подвергаются облучению нейтронами.

Наиболее полная очистка графитовых заготовок происходит при использовании в качестве теплоносителя гексафторида серы SF₆. Это связано с тем, что фтор взаимодействует со всеми микропримесями и образует газообразные продукты реакции, а отсутствие хлора исключает появление хлоридов в структуре графита. При этом количество образующихся сульфатов и сульфидов незначительно. К основным соединениям, находящимся в необлученном графите после обработки гексафторидом серы можно отнести: CS₂, K, KF, KCl.

Полученные результаты расчета справедливы только для процесса графитации и очистки. При извлечении заготовки из печей и камер может происходить взаимодействие соединений, находящихся в графитовой заготовке, с воздухом, атмосферными примесями и парами воды.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЗАГОТОВОК ИЗ ПЕЧЕЙ И КАМЕР

Рассмотрим основные химические реакции, описывающие такие процессы:



Реакции (1)–(2) отражают процесс гидролиза хлорциана парами воды с образованием изоциановой кислоты, которая, в свою очередь, гидролизуется до образования аммиака и диоксида углерода. Образующийся аммиак также может взаимодействовать с ClCN, в результате чего образуется HCl. Фторид хлора, взаимодействуя с парами воды и водородом, может образовывать молекулярный хлор Cl₂ по реакции (4) и хлороводород HCl по реакции (5). Сероуглерод CS₂ способен окисляться на воздухе до SO₂ по реакции (6). При взаимодействии CS₂ с водой происходит образование сероводорода H₂S по реакции (7). Однако последняя реакция протекает при темпера-

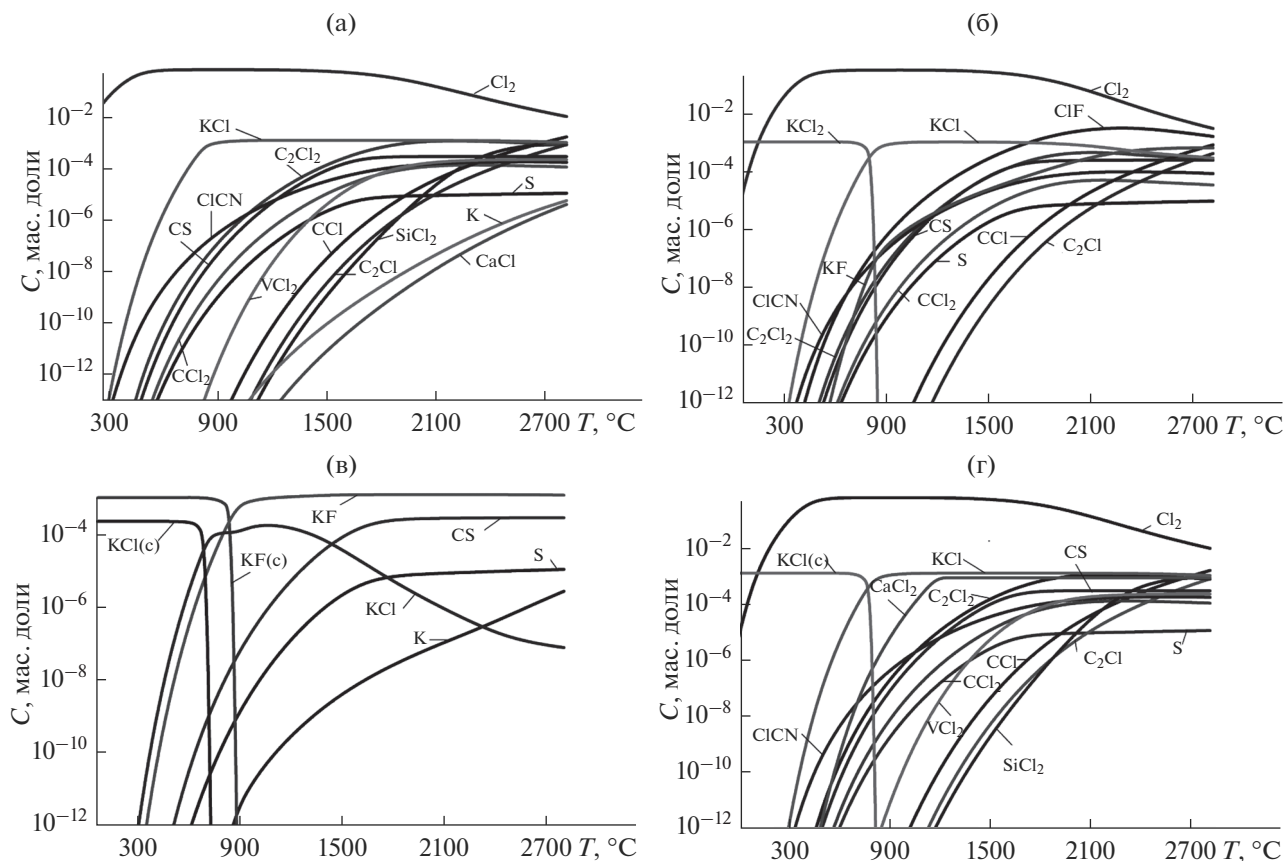


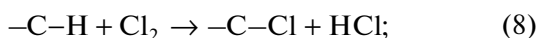
Рис. 2. Термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при очистке необлученного графита различными газами: а – Cl₂, б – CCl₂F₂, в – SF₆, г – CCl₄.

туре выше 150°С, что достигается лишь при эксплуатации ядерного реактора и в случае разгерметизации технологического канала [27].

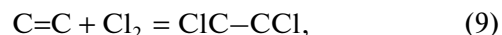
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ³⁶СІ В ГРАФИТЕ

В работе [28] представлены результаты определения химической формы нахождения радионуклида ³⁶Сі методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности облученного ядерного графита. Показано, что хлор имеет ковалентную связь с углеродом на исследуемой поверхности. При этом происходит *sp*² и *sp*³-гибридизация атомов углерода. Вероятнее всего, что рассматриваемый радионуклид находится в молекуле Cl₂ или связан с углеродом С–Сі. С другой стороны, масс-спектрометрические исследования показывают наличие соединения HСі [29]. Исходя из этого, возможными реакциями между углеродом и хлором являются [30]:

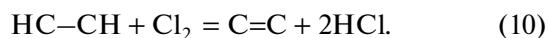
– реакция замещения водорода хлором:



– реакция присоединения к сопряженным двойным связям:



– реакция дегидрирования:



В работе [31] показано, что реакция (8) является многостадийной и включает в себя хемосорбцию газообразного Cl₂, диффузию соединений внутрь поверхности графита (в том числе поверхности пор) и образование HСі. При этом реакция замещения водорода хлором необратима, а сам хлор не удаляется при нагревании или химической очистке [32]. В процессе обработки графита при температуре 500°С происходит необратимый процесс образования ковалентной связи С–Сі, в результате чего хлор занимает положение между слоями графита.

Кроме того, экспериментально определено, что радионуклид ³⁶Сі (в меньшей степени) может находиться в соединениях: NaСіО₄, NaСіО₃, NaСіО₂, NaСі, [–СН₂–СНСі–]_{*n*}, HСіО, СН₃Сі, СіОНО₂, HСіО, HСіО₂, HСіО₃, СіО, СіО₂, СіО₃ [33, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные каналы образования радионуклида ^{36}Cl объясняют его локализацию в облученном графите. Это проявляется в отсутствии закономерностей его распределения как в объемах графита с характерными размерами не менее $\approx 1\text{--}2$ мм (толщина образца), так и в объемах с характерными размерами в десятки сантиметров (размер блоков). Возможно, это одно из объяснений эффекта “самородка” (Nugget effect).

Представленные результаты экспериментов качественно согласуются с результатами термодинамического моделирования равновесного состава. Таким образом, наибольшее количество примесей, из которых образуется ^{36}Cl при эксплуатации графита в ядерном реакторе, накапливается в процессе графитации, очистки в среде химически активных газов и при транспортировке готовых конструктивных элементов. При этом наиболее вероятными соединениями являются, в которых может находиться рассматриваемый радионуклид HCl , KCl и, в меньшей степени: NaClO_4 , NaClO_3 , NaClO_2 , NaCl , $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$, HClO , CH_3Cl , ClONO_2 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , ClO , ClO_2 , ClO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavliuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. et al. // J. Environ. Radioactiv. 2018. V. 184. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.005>
2. Poncet B., Petit L. // J. Radioanal. Nucl. Ch. 2013. V. 298. № 2. P. 941. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2519-6>
3. Lansdell T., Newland M. Magnox reactor graphite characterisation stage 2—final active analysis stage, Babcock Report TSG. 2012. V. 11(0801).
4. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В. // Атомная энергия. 2006. Т. 101. Вып. 5. С. 359.
5. Hou X., Ostergaard L.F., Nielsen S.P. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 3126. <https://doi.org/10.1021/ac070100o>
6. Narkunas E., Smaizys A., Poskas P. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2016. V. 91. P. 265.
7. Black G. Irradiated Graphite Waste: Analysis and Modeling of Radionuclide Production with a View to Long Term Disposal. Manchester: The University of Manchester, 2014. P. 198.
8. TECDOC-1647. “Progress in Radioactive Graphite Waste Management”. IAEA, Vienna. 2010. URL: <https://www-pub.iaea.org/books/iaea-books/8421/Progress-in-Radioactive-Graphite-Waste-Management>.
9. Technical Report 1013091. Graphite Decommissioning: Options for Graphite Treatment, Recycling or Disposal, Including a Discussion of Safety-Related Issues. EPRI. 2006.
10. Бушуев А.В. и др. Радиоактивный реакторный графит: Монография. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 148 с.
11. Ragan S., Marsh H. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 11. P. 3161. <https://doi.org/10.1007/BF00544139>
12. Валявин Г.Г., Запорин В.П., Габбасов Р.Г. и др. // Переработка нефти и газа. 2011. № 8. С. 44.
13. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. Москва: Гостоптехиздат, 1963. 163 с.
14. Zhao H., Liang T., Zhang J., Li Z. et al. // Rare Metals. 2006. V. 25. P. 347. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60103-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60103-X)
15. Вяткин С.Е. и др. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. 279 с.
16. Справочник коксохимика: В 6 т. / Под ред. инж. Шелкова А.К. М.: Металлургия, 1966. 391 с.
17. Авдеенко М.А., Багров Г.Н. // Конструкционные углеграфитовые материалы. 1964. № 1. С. 34.
18. Zhao H., Liang T., Zhang J. et al. // Nucl. Eng. Des. 2006. V. 236. P. 643. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2005.10.023>
19. Nightingale R.E. Nuclear Graphite. New York-London: Academic Press, 1962. 562 p.
20. Black G., Jones A.N., McDermott L. et al. // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2012. V. 1475. P. 107. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.562>
21. Comte J., Guy C., Tornabene A.L. et al. // J. Radioanal. Nucl. Ch. 2017. V. 314. № 2. P. 1245. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5495-4>
22. Parry S., Cox J. Graphite Characterisation (Stage 1-Define Characterisation Programme). Tech. Rep: UKAEA, 2010.
23. Трусов Б.Г. // III Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. Сб. матер. Т. I. Иваново, 16–21 сентября. 2002. С. 217.
24. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
25. Пуньшев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 85 с.
26. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982. 328 с.
27. Pavliuk A.O., Zagummenov V.S., Kotlyarevskiy S.G. et al. // Therm. Eng. 2018. V. 65. № 1. P. 51.
28. Vaudey C.E., Toulhoat N., Moncoffre N., Bérerd N., Favergeon L., Pijolat M., Raimbault L., Sainsot P., Rouzaud J.N. Thermal Behaviour of Chlorine in Nuclear Graphite; Presented at 9th International Nuclear Graphite Specialists Meeting, Egmond zur Zee, The Netherlands. September 2008 (Available at IAEA International Knowledge Base on Nuclear Graphite, www.iaea.org/NuclearPower/Graphite).
29. Vaudey C.E. Effets de la Température et de la Corrosion Radiolytique sur le Comportement du Chlore dans le Graphite Nucléaire: Conséquences pour le Stockage des Graphites Irradiés des Réacteurs UNGG. Lyon: Cote B.I.U., 2010. 186 p.

30. *Gonzales J., Ruiz M. del C., Bohé A. Et al. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1979.*
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00063-9)
31. *Pasquevich D. // Thermochim. Acta. 1990. V. 167. P. 91.*
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80468-E](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80468-E)
32. *Tobias H., Soffer A. // Carbon. 1985. V. 23. P. 281.*
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90113-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90113-7)
33. *Papirer E., Lacroix R., Donnet J.B. et al. // Carbon. 1995. V. 33. P. 63.*
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00111-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00111-C)
34. *Soloman S. Progress Towards a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion // Nature. 1990. V. 347. P. 347.*
<https://doi.org/10.1038/347347a0>

Analysis of Causes of Irregular ^{36}Cl Radionuclide Distribution in Irradiated Nuclear Graphite

E. V. Bepala^{1, *}, A. O. Pavlyuk², S. G. Kotlyarevskiy², I. Yu. Novoselov^{3, **}

¹*FNO FGUP "Mining and Chemical Combine", Zheleznogorsk, 636039 Russia*

²*JSC "Pilot and Demonstration Center for Decommissioning of Uranium-Graphite Nuclear Reactors", Seversk, 636000 Russia*

³*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: bepala_evgeny@mail.ru*

***e-mail: inovoselov@tpu.ru*

The article is dedicated to analysis of concentration processes of long-lived radionuclide ^{36}Cl in irradiated graphite of uranium-graphite nuclear reactors. Radionuclide ^{36}Cl is one of the most essential isotopes for safety evaluation of radioactive waste disposal. Analysis of Nugget effect due to the substantial uneven ^{36}Cl content in samples of irradiated graphite of nuclear reactors is described in the article. Difference in ^{36}Cl concentration in the same graphite elements reaches 100 times regardless of operational factors (neutron flux, temperature). The paper deals with the basic processes, which can influence on ^{36}Cl contamination in irradiated graphite. Special attention is given to the determining ^{36}Cl occurrence form in graphite taking into account the features of its manufacture and to thermodynamic modeling of equilibrium compositions of reaction products during cleaning unirradiated graphite in gas environment.

Keywords: irradiated graphite, Nugget effect, chlorine, decommissioning, radionuclide, leaching, irregularity.