

ПОИСК РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

© 2020 г. Ю. А. Похитонов*

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

*e-mail: ypokh@khlopin.ru

Получена 20.05.2019, после доработки 20.05.2019, принята к публикации 21.06.2019

Отработавший реакторный графит составляет значительную часть накопленных твердых радиоактивных отходов, и поиск способов его изоляции от биосферы является актуальной задачей. В статье приводится перечень радиоактивных нуклидов, активность которых определяет загрязненность графитовой кладки и других элементов конструкции остановленных уран-графитовых реакторов. Предлагаемые технические решения должны базироваться на дифференцированном подходе к различным видам отходов графита, отличающихся уровнем удельной активности и спектром радионуклидов. Предварительное фракционирование (сортировка) позволит во много раз сократить объемы отходов, поступающие в пункт глубинного захоронения. Поиск подходов к переработке графита должен быть подчинен задаче выбора наименее затратных технологий. Любые операции по переработке графита с целью удаления ^{14}C и ^{36}Cl в отдельный продукт только увеличат общий объем отходов и потребуют дополнительных расходов. Разработка даже самых эффективных методов не может дать того экономического эффекта, который можно получить в случае пересмотра норм по содержанию примесей в графите и обоснования безопасного захоронения реакторного графита в приповерхностных хранилищах.

Ключевые слова: переработка реакторного графита, захоронение радиоактивных отходов

DOI: 10.31857/S0033831120030016

ВВЕДЕНИЕ

Использование графита в ядерной энергетике было продиктовано его уникальными свойствами как замедлителя нейтронов и удобного конструкционного материала, что и сыграло немаловажную роль в решении оборонных задач и при строительстве первых исследовательских реакторов и АЭС (созданные позднее реакторы типа РБМК до сих пор эксплуатируются на Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС). На этапе вывода из эксплуатации уранграфитовых реакторов графит становится отдельным видом отходов атомной энергетики, и однозначного решения проблемы обращения с ним нет ни в одной стране [1–5].

Во Франции облученный графит относят к категории низкоактивных отходов. Но поскольку во Франции запрещено захоранивать долгоживущие нуклиды (^{14}C и ^{36}Cl) в приповерхностные могильники, было предложено захоранивать отходы графита на глубину от 100 до 200 м. В Великобритании реакторный графит относят к категории

среднеактивных отходов, и при выводе реакторов из эксплуатации предлагалось изолировать эти отходы в проектируемом геологическом могильнике. В то же время в Великобритании рассматриваются и альтернативные варианты обращения с реакторным графитом с целью снижения его активности и перевода в другую категорию отходов, не требующую глубокого захоронения.

Казалось бы, переработка реакторного графита может уменьшить объемы отходов для глубинного захоронения и повысить безопасность их хранения. Но данное утверждение далеко не очевидно. Актуальность решения данной проблемы больше связана с будущими финансовыми затратами, а не с проблемами экологии, как это многие стараются представить (при снятии с эксплуатации уранграфитовых реакторов затраты на обращение с РАО могут составить более 65% [6]).

Проблемы при выборе технологий обращения с реакторным графитом обусловлены большим разнообразием использованных типов самих реактор-

ных установок и условий их эксплуатации, а также различиями в содержании примесей в графите. Нельзя забывать и об имевших место внештатных ситуациях, когда активность и спектр радионуклидов графита определяется не только активацией примесей во время эксплуатации, но и присутствием просыпей топлива. Поэтому предлагаемые технические решения должны базироваться исключительно на дифференцированном подходе к различным видам отходов, отличающихся уровнем удельной активности и спектром радионуклидов.

Использование принципа фракционирования позволит выделить наименее загрязненные фрагменты, которые после проведения операций по их дезактивации могут быть переведены в более низкую категорию отходов. Данный подход позволяет во много раз снизить нагрузку на оборудование, предназначенное для переработки наиболее “грязной” части отсортированного графита, и в конечном итоге минимизировать объем всех вторичных отходов.

Для внедрения предлагаемых технологий необходим обоснованный подход и к пересмотру норм по содержанию в графите примесей (в первую очередь ^{14}C и ^{36}Cl), что позволит большую часть отходов помещать в приповерхностные хранилища. И тогда проблема переработки реакторного графита будет решена путем освоения наименее затратных технологий, обеспечивающих соблюдение условий приемлемости для последующего захоронения РАО.

Целью работы был анализ известных технических решений, которые могут позволить проводить переработку реакторного графита с минимальными затратами и одновременно обеспечить надежную иммобилизацию всех радионуклидов.

Характеристики реакторного графита как главный фактор при выборе методов его переработки. Выбор той или иной технологии определяется прежде всего составом самих отходов, удельной активностью присутствующих нуклидов и их физико-химической формой. Именно эти параметры определяют и специфические критерии приемлемости РАО при выборе упаковок и места для захоронения.

Главной причиной радиационной загрязненности отработавшего графита является облучение нейтронами примесей, изначально присутствующих в графите. Нейтронные реакции, приводящие к образованию наиболее значимых радионукли-

дов, хорошо известны и приведены во многих опубликованных работах. Исходный графит в разных реакторах отличается по содержанию примесей; следовательно, графит на разных объектах отличается по содержанию и спектру радионуклидов, образовавшихся за долгие годы эксплуатации.

Одним из значимых нуклидов, создающим массу проблем, является ^{14}C (β -излучатель, $T_{1/2}$ 5730 лет). Наиболее важной реакцией его образования является активация азота потоком нейтронов $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. Углерод-14 образуется в результате активации как продувочного газа (воздуха или азота), так и примесей азота в самом графите, зафиксированных в кристаллической решетке.

Данные по влиянию состава продуваемого через реактор газа приведены в работах [4, 7–10]. Так, например, удельная активность ^{14}C в промышленном уран-графитовом реакторе (ПУГР) СХК, продуваемом азотом, в 8–10 раз выше, чем в реакторах АGR, кладки которых продувались углекислым газом.

Согласно выполненным расчетным оценкам [8] накопления ^{14}C в графите ПУГР, при исходном содержании примеси азота в графите 34×10^{-6} мас% и пористости 23% удельная активность ^{14}C , накопленного в результате активации примеси азота, составляет 0.34 МБк/г, а удельная активность ^{14}C , накопленного за счет активации азота в порах, – 1.2 МБк/г [4].

Сравнительно небольшой вклад в накопление ^{14}C (около 5%) [4] вносит и реакция $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ (концентрация ^{13}C в природном углероде равна 1.03%). В ряде случаев для накопления ^{14}C имеет значение реакция $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$.

Другой долгоживущий радионуклид – ^{36}Cl ($T_{1/2}$ 301 тыс. лет) образуется путем нейтронной активации остаточного хлора, использовавшегося для очистки графита при его изготовлении.

Отметим, что источником техногенных ^{14}C и ^{36}Cl в биосфере являются ядерная энергетика во всех ее проявлениях. Сопоставление количеств ^{14}C и ^{36}Cl природного и техногенного происхождения в биосфере проведено в работе [11].

Несмотря на многочисленные исследования, проведенные в последние годы, вопрос о распределении ^{14}C в кладке остается достаточно дискуссионным. А ведь именно ответ на вопрос, где именно находится ^{14}C и как он связан в массе графита, и будет определять эффективность той или

иной обработки. Так, например, в одной из работ [12] отмечено, что углеродистые отложения, обнаруженные в образцах на поверхности стенок канала, имеют относительное обогащение по ^{14}C по сравнению с основной массой графита кладки. Наличие неравномерного распределения ^{14}C по глубине блоков графита отмечено и в других публикациях [13–16].

Продукты многих нейтронных реакций в процессе их протекания обладают значительной кинетической энергией, что приводит к их внедрению в графитовую матрицу. Данное обстоятельство влияет на их миграцию и, таким образом, может ограничивать возможности дезактивации.

Помимо нуклидов ^{14}C и ^{36}Cl , в реакторном графите образуются радионуклиды с различным периодом полураспада в результате активации других примесей самого графита. Так, например, на примеси лития образуется тритий по реакции $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$.

Источником образования эмиттера жесткого γ -излучения ^{60}Co является реакция $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$. Примеси кобальта присутствуют в исходном графите, а также могут появляться в результате переноса коррозионного кобальта с парогазовой смесью. Таким образом, радиоактивность графита определяется химическим составом исходного материала и зависит от плотности потока и спектра нейтронов и временем эксплуатации реактора.

Не будем забывать и о том, что во время эксплуатации практически всех уран-графитовых реакторов (ПУГР и РБМК) имели место аварийные ситуации, связанные с разрушением технологического канала и попаданием фрагментов топлива в графитовую кладку. Частицы урана разносились водяным паром и оседали на поверхности графита и в щелях между блоками. И в этих случаях основным источником загрязнения графита уже становятся актиноиды и продукты деления. Результаты измерений образцов показали ярко выраженное поверхностное загрязнение графитовых блоков актиноидами и продуктами деления [4]. Удельная активность ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm в объеме блоков в десятки раз ниже, чем в поверхностном слое.

Закономерности распределения актиноидов и продуктов деления по кладкам трех российских реакторов, в том числе зависимость содержания актиноидов от флюенса и спектра нейтронов и ха-

рактер загрязнения по высоте графитовых колонн, подробно описаны в монографии [4].

С точки зрения выбора метода переработки отметим наиболее значимые выводы, сделанными авторами работ [4, 8, 17–19]. Во-первых, загрязнение кладки продуктами деления и актиноидами, образовавшимися из примеси урана в исходном графите, незначительно по сравнению с вкладом урана, поступившего в результате аварий, и основное загрязнение актиноидами и продуктами деления сосредоточено в тонком поверхностном слое графита. Во-вторых, ячейки, прилегающие к аварийным, загрязнены в десятки-сотни раз сильнее, чем ячейки, удаленные от аварийных графитовых блоков.

Чтобы в самом общем виде охарактеризовать загрязненность реакторного графита и иметь представление о материале, который должен быть переработан, мы привели в таблице ранее опубликованные данные из разных источников (см. таблицу) и там же включили значения удельной активности радионуклидов в отходах для отнесения их к РАО.

Что касается радиоактивного загрязнения сменных деталей (втулок ПУГР и других), то они поступали в хранилища постепенно, в разные периоды работы реактора. Уровень их загрязнения зависит главным образом от загрязненности ячеек, в которых они находились. В любом случае активность таких отходов графита намного ниже и методы переработки должны быть другими. Если говорить о содержании делящихся материалов в реакторном графите, то согласно данным, приведенным в ряде работ [4, 8], суммарная масса плутония в кладке реакторов не превышает 10 г на 1400 т графита.

Согласно существующим сегодня в России нормативным документам, реакторный графит отнесен ко 2-му или 1-му классу опасности, которые требуют захоронения исключительно в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). Максимальная удельная активность РАО класса 2, составляет до 10^7 Бк/г для β -излучающих радионуклидов и до 10^6 Бк/г для α -излучающих радионуклидов (включая трансурановые). Высокоактивные РАО класса 2 принимаются к захоронению в невозвратных металлических контейнерах (НВЧ). Проектом также предусмотрено захоронение РАО в упаковках НЗК-150-1,5П.

Основным дозообразующим радионуклидом РАО 2-го класса является ^{137}Cs , и его удельный вклад в суммарную мощность поглощенной дозы

Удельная активность наиболее значимых радионуклидов в кладке реакторного графита и предельные значения удельной активности радионуклидов в отходах при отнесении их к РАО, Бк/г [4, 6]

Нуклид; период полураспада, лет	Тип графита		Значения удельной активности радионуклидов в отходах для отнесения их к РАО	Допустимое содержание радионуклидов в РАО, захораниваемых в приповерхностных пунктах захоронения РАО	Период потенциальной опасности радионуклидов (по МЗА) $T_{МЗА}$, лет
	Кладка ЭИ-1 и ЭИ-2 АО «СХК», средние значения	Кладка РБМК Чернобыльской АЭС			
^3H ; 12.3 года	$(3.4-5.4)\times 10^3$	3.3×10^5	1×10^4	Не ограничена	237.8
^{14}C ; 5730 лет	$(2.3-1.4)\times 10^6$	1.1×10^5	1×10^4	$(3.0\times 10^{12})^6$	1.39×10^5
^{36}Cl ; 0.3×10^6 лет	$(0.5-1.1)\times 10^2$	1.0×10^3	1×10^4	–	6.28×10^6
^{55}Fe ; 2.737 года	–	5.3×10^4	1×10^4	–	72.87
^{59}Ni ; 7.6×10^4 лет	–	4.3×10^2	2.2×10^2	8.1×10^{12} ^б	9.8×10^5
^{63}Ni ; 101.1 года	$(0.3-2.2)\times 10^3$	6.1×10^2	91	2.6×10^{14} ^б	2.04×10^3
^{60}Co ; 5.3 года	$(2.2-3.0)\times 10^3$	6.7×10^4	4	Не ограничена	160.73
^{90}Sr ; 29.1 лет		1.1×10^3	10^*	2.6×10^{14}	806.62
^{93m}Nb ; 13.6 лет		8.9×10^2	1×10^4	–	237.26
^{94}Nb ; 0.2×10^6 лет		7.8×10^1	8.1	$7.4\times 10^{9**}$	2.79×10^6
^{134}Cs ; 2.06 года	–	2.8×10^3	10	–	
^{137}Cs ; 30.2 лет	$(2.6-4.6)\times 10^3$	9.4×10^2	10^a	1.7×10^{14}	
^{152}Eu ; 13.3 года	–	52	9.8	–	832.52
^{154}Eu ; 8.5 лет	–	46	10	–	221.71

^a Удельная активность отмеченных радионуклидов приведена в условиях их равновесия с дочерними радионуклидами.

^б Удельная активность в активированном металле.

составляет около 94% в первые 30 лет хранения в ПГЗРО. На долю ^{154}Eu , ^{94}Nb и ^{241}Am приходится менее 6%. При сравнении данных таблицы и нормативных требований к РАО класса 2, возникает законный вопрос – насколько обоснованным является решение о захоронении реакторного графита исключительно в ПГЗРО?

Ведь даже с учетом неоднородности распределения отдельных радионуклидов в кладке (и в сменных деталях) невозможно себе представить, что концентрация β -излучающих радионуклидов в одной упаковке превысит 10^7 , а α -излучающих – 10^6 Бк/г.

Напомним, что согласно данным работы [6], оцениваемое количество удаляемого графита

энергетических УГР класса 1 (аварийный графит) составит 1500 т, класса 2 – 22 000 т (кладки УГР), класса 3 (втулки, кольца и др.) – 7500 т. (рис. 1).

Подводя итоги данного раздела, отметим, что стратегия обращения с реакторным графитом должна включать прежде всего дифференцированный подход к различным объектам. При выборе решения требуется проведение системного анализа, позволяющего определить целесообразность хранения или приемлемый способ обработки графита для его последующего захоронения. И данный подход должен быть реализован с учетом необходимых размеров финансирования и социальных последствий.

Основное внимание при выборе той или иной технологии должно уделяться переработке наиболее “грязной” фракции графита – аварийного графита (РАО класса 1). Иными словами, методы переработки должны быть направлены только в отношении той части графита, удельная активность и спектр радионуклидов которой сильно отличается от средневзвешенных значений и которая может быть условно отнесена к “отходам облученного графита”.

Если говорить о возможном подходе к обращению с отходами графита класса 2 с целью выделения ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl и других наиболее радиотоксичных нуклидов (^{55}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{137}Cs), то в любом случае переработка приведет к увеличению общего объема, возникнут проблемы уже со вторичными отходами, и никто не даст гарантий большей безопасности по сравнению с ситуацией, когда эти нуклиды находятся в самой графитовой “матрице”.

Во избежание установления чрезмерно жестких требований необходимо как можно раньше включать в оценку безопасности ПГЗРО приведенные рассуждения и пересмотреть подход к установлению критериев приемлемости для реакторного графита. И чем раньше это будет выполнено, тем меньше вероятность неэффективного использования объемов ПГЗРО. Все сказанное выше и определяет выбор технологии, о чем пойдет речь в следующем разделе.

Обзор экспериментальных исследований применительно к методам обращения с реакторным графитом. Как правило, до сих пор принимаемые решения по реакторному графиту носят субъективный характер и не поддаются даже приближенной количественной оценке их реальной значимости и эффективности. Конечной целью совершенствования процессов переработки любых отходов, включая реакторный графит, является максимальное снижение затрат на ту или иную операцию. Сокращение объема конечной формы твердых отходов также подразумевает снижение издержек при транспортировании и в процессе долговременного хранения и захоронения. Но все сказанное выше не должно противоречить главной цели – обеспечению безопасности при последующем захоронении.

К настоящему времени разработано много методов, базирующихся на использовании разноо-

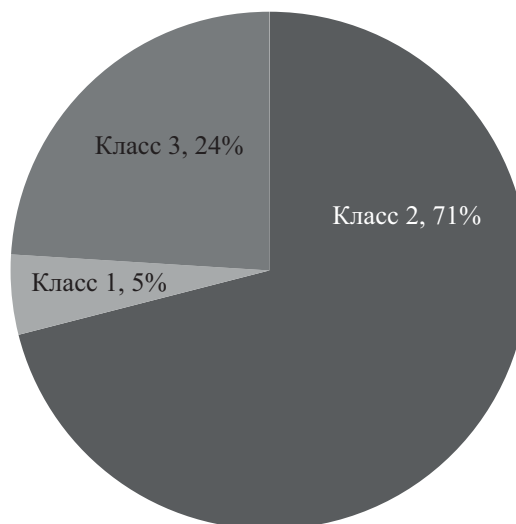


Рис. 1. Классификация реакторного графита энергетических УГР блоков АЭС [6] (по классам удаляемых ТРО): класс 1 – аварийный графит, класс 2 – кладочный графит, класс 3 – сменяемый графит.

образных физико-химических процессов. Все методы имеют свои недостатки, и ни один из них не решает всего комплекса проблем. Пожалуй, наибольшее число опубликованных работ по переработке реакторного графита предусматривает его сжигание или иную высокотемпературную обработку [1–5, 20–24], но все известные способы ведут к образованию еще большего количества РАО.

Для органических отходов привлекательность использования сжигания объясняется легкой возгораемостью и возможностью достижения высоких коэффициентов сокращения объема. В зависимости от активности зольного остатка он может быть просто упакован для хранения и/или захоронения или же подвергнут дальнейшей обработке с целью иммобилизации.

Казалось бы, при сжигании графита (по аналогии с другими органическими отходами) можно во много раз сократить объем отходов и сконцентрировать активность в зольном остатке. Но в случае графита все гораздо сложнее. Сокращение объема отходов становится невозможным ввиду присутствия изотопа ^{14}C , удельная активность которого составляет 10^8 – 10^9 Бк/кг графита, и который по понятным причинам не может быть удален в атмосферу.

В случае использования известки в качестве поглотителя CO_2 при сжигании 1 м^3 облученного графита (2.2 т) образуется 18.3 т карбоната каль-

ция, что почти на порядок больше исходной массы графита. Вряд ли карбонат кальция будет более безопасной формой хранения ^{14}C по сравнению с исходным графитом.

Кроме того, радионуклиды, содержащиеся в графите (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{55}Fe и другие), удерживаются на фильтрах, которые в свою очередь становятся отходами и нуждаются в дополнительной переработке. Сказанное выше относится и к оборудованию самой печи и всех вспомогательных устройств, которые рано или поздно будут выводиться из эксплуатации и потребуют дополнительных расходов на их утилизацию.

В настоящее время рассматриваются разные способы сжигания графита: традиционное сжигание, сжигание в кипящем слое, газификация с помощью перегретого водяного пара (пиролиз). Все перечисленные способы имеют один существенный недостаток: при сжигании графита образуется газообразный радиоактивный продукт – $^{14}\text{CO}_2$.

Испытания пилотной установки производительностью 30–50 кг/ч для сжигания графита в кипящем слое проводились во Франции [21]. Температура в печи пилотной установки достигала 1000°C , и эффективность сжигания была достаточно полной – 99.8%. Были проверены различные варианты процесса сжигания, на ряд технических решений выданы патенты [25, 26].

Установка сжигания отработавшего реакторного графита в ОДЦ УГР производительностью до 10 кг/ч описана в работе [23]. При проведенных экспериментах с загрузкой 1.5 кг графита скорость сжигания при 900°C составила 0.3 кг/ч. Полнота сгорания составила 95%, эффективность улавливания активных продуктов в системе газоочистки была 95%.

В качестве альтернативы окислению всего графита, поступающего на переработку, французская фирма EDF и шведская фирма Studsvik проводили эксперименты по выделению ^{14}C , ^3H и ^{36}Cl путем сжигания только части графита [24]. Был построен паровой реформер, через который пропускали газовую смесь различного состава при температурах до 1300°C над однородными по размеру (от 2380 до 4000 мкм) частицами графита. При этом измеряли два главных параметра: потерю массы графита и оставшуюся активность в графите.

Была проведена серия испытаний газификации графита с использованием пара и кислорода для определения оптимального состава газа и темпе-

ратуры газификации. В целом тестирование показало, что более высокие температуры и более длительное время обжига обеспечивают более полное высвобождение ^3H и большей части (80%) ^{14}C . Было также обнаружено, что манипулирование окислительной и восстановительной газовой средой ограничивает потерю массы графита. В отдельной серии экспериментов использовали концентрированные кислоты и раствор H_2O_2 для пропитки графита и выщелачивания радионуклидов, в частности ^{36}Cl . Приемлемая скорость газификации графита 1.35 г/ч достигается при 1100°C и использовании смеси пара и кислорода.

Эффективное удаление ^{14}C и ^3H достигается при более высокой температуре (1300°C), но при этом происходит большая потеря массы графита.

Для уменьшения объема радиоактивных отходов в процессе сжигания в принципе можно было бы развивать технологии разделения изотопов углерода для удаления ^{14}C (центрифугирование, криогенная дистилляция), но экономическая целесообразность таких решений вызывает много вопросов.

По нашему мнению, следует искать более простые технологии (по сравнению со сжиганием всей массы графита), обеспечивающие необходимую очистку графита и возможность его перевода в категорию менее опасных отходов с последующим размещением в приповерхностном хранилище. Такой подход позволил бы уменьшить расходы на сооружение и эксплуатацию хранилищ и ускорить решение проблемы переработки графита. Одно из таких решений [27, 28], предложенных в Радиевом институте, позволяет сократить объем образующихся отходов (собственно графита после обработки) и сократить объем вторичных отходов, содержащих радионуклиды ^{14}C и другие нуклиды, присутствующие в графите при нештатных ситуациях.

Согласно предложенному способу [28] сначала графит обрабатывают реагентами, разрушающими его поверхностный слой, и удаляют полученный продукт, содержащий радиоактивные нуклиды с поверхности графита. При удалении с поверхности тонкого слоя графита происходит эффективная дезактивация, и основная масса радионуклидов выводится в отдельный продукт. На следующей стадии проводится термообработка графита при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Иммобилизация ^{14}C про-

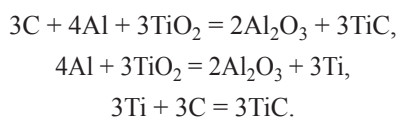
исходит путем поглощения образующегося CO_2 подходящим поглотителем, например раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На рис. 2 представлены образцы графита после термической обработки (700°C), один из которых был подвергнут предварительной обработке [27].

Иными словами, здесь появляется возможность фракционирования радионуклидов (^{14}C , продуктов активации и других), которые в дальнейшем обрабатывают отдельно от основной массы графита. В числе других преимуществ такого способа отметим и упрощение процесса газоочистки, увеличение ресурса оборудования и повышение безопасности персонала при выполнении работ. При реализации предложенного варианта снижается и количество вторичных отходов (растворы из барботеров очистки газовой фазы и твердые отходы – металлокерамические или тканевые фильтры, требующие замены и утилизации.)

Среди других направлений термической обработки остановимся на процессе так называемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Развитие технологий СВС началось на основе открытия явления твердого пламени, сделанного в СССР в 1967 г. [29]. Сущность СВС заключается в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов. Процесс возникает при локальном воздействии на систему коротким тепловым импульсом и в дальнейшем протекает в виде волны горения без подвода энергии извне за счет собственного тепловыделения. Известно несколько работ, посвященных использованию СВС применительно к проблеме переработки реакторного графита [30–34].

В основе переработки графита в режиме СВС лежит твердофазный самоподдерживающийся процесс – последовательные экзотермические реакции



Находящийся в отходах ^{14}C входит в состав устойчивого карбида титана, и таким образом происходит его изоляция от биосферы.

Для изоляции от биосферы актинидов и продуктов деления, присутствующих в просыпи аварийного графита, используется их иммобилизация в устойчивые матричные материалы.

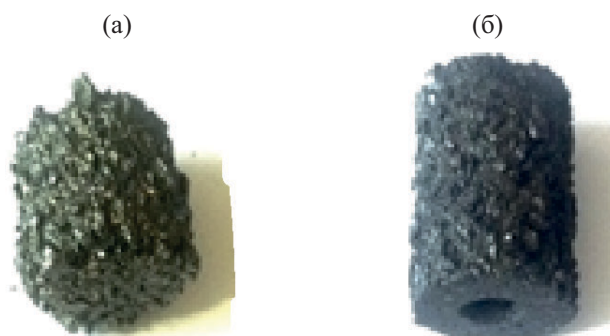


Рис. 2. Внешний вид образцов графита после термической обработки (700°C). а – предварительно обработан окислителем, б – предварительной обработке не подвергался.

Следует подчеркнуть, что сама по себе идея получения матричного материала для изоляции радионуклидов в графите представляется весьма привлекательной [30]. Процесс одностадийный и высокая (но кратковременная) температура в волне горения обеспечивает полноту превращения исходных компонентов в конечные устойчивые продукты. Выделение энергии происходит за счет экзотермического самоподдерживающегося процесса без использования каких-либо нагревательных устройств. Вместе с тем, данная технология требует измельчения исходного графита со всеми вытекающими недостатками.

Другой разновидностью высокотемпературной обработки является использование плазмы [35–38]. По мнению авторов работы [36], использование плазменной технологии повышает экономическую эффективность обращения с горючими и негорючими радиоактивными отходами АЭС, прежде всего за счет экономии объема хранилищ.

В работе [37] отмечено, что существенные различия в температурах кипения технологических примесей графита и продуктов активации можно использовать для их разделения. Температуры $1800\text{--}3500\text{ K}$ легко достижимы с помощью газоразрядной плазмы. Однако, как признают сами авторы, нагрев и удержание в газовой фазе сырья при температурах более 4500 K сопряжены с проблемами при выборе материалов для плазмохимического реактора, а нагрев легкоиспаряющихся компонентов до высоких температур с точки зрения энергоэффективности нецелесообразен.

Математическая модель, описывающая тепло-массоперенос при взаимодействии высокотемпературного плазменного потока с пористой по-

верхностью облученного графита, представлена в работе [38]. Модель использовалась для расчета степени извлечения металлического цезия с внешней поверхности поры графита при плазменной дезактивации. В работе показано, что на эффективность очистки облученного графита от радиоактивных примесей существенно влияет температура плазмы, газодинамический режим истечения плазменного потока, а также качественный состав плазмообразующего газа. Согласно расчетам, пористая графитовая поверхность может быть полностью дезактивирована от радиоцезия аргоновой плазмой с температурой 2700°C и скоростью прокачки газа 10 м/с за время, не превышающее 60 с.

В литературе есть упоминание о способе очистки графита путем разнотемпературной конденсации, основанный на различии температуры кипения углерода и радиоактивных примесей. По мнению авторов работы [39], такой процесс осуществим при использовании низкотемпературной плазмы, и при смешении плазмообразующего газа с галогенами происходит уменьшение температуры конденсации примесей. По моему мнению, если сама по себе идея переcondенсации графита может в какой-то мере представлять интерес, то ее техническая реализация никак не может считаться экономически оправданной.

Заканчивая краткий обзор высокотемпературных методов переработки реакторного графита, остановимся еще на одном варианте с использованием высокотемпературного расплава солей [40–48]. По мнению авторов, технология высокотемпературного окисления радиоактивных отходов в расплавленных солях (ВСРС) обеспечивает существенное уменьшение их объема, повышает радиационную безопасность персонала и окружающей среды, расширяет спектр перерабатываемых отходов. Образование комплексных нелетучих соединений при рабочей температуре 750–900°C положительно влияет на уменьшение уноса радиоактивных веществ в ходе процесса. Для окисления графита предложено использовать расплавы щелочей, хлоридов, карбонатов или различные эвтектики (например, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ с добавкой PbO). Результаты исследования термических процессов, протекающих при окислении реакторного графита в бинарных и тройных системах Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 с использованием оксидов свинца и олова, подробно рассмотрены в работе [47]. Были проверены различные варианты процесса сжига-

ния, на ряд технических решений выданы патенты [43, 45].

Работы в данном направлении проводятся и за рубежом [42, 47]. Напомним, что Великобритания имеет больше всех в мире облученного графита, количество которого после закрытия всех реакторов (Magnox, AGR) составит 96 тыс. т. Великобритания рассматривает альтернативные варианты обработки с целью перевода графита в более безопасную категорию отходов, не требующую захоронения в геологическом могильнике.

По данным работы [47], метод ВСРС показал возможность очистки от всех примесей на 60%. Этот результат может быть улучшен путем повышения величины тока, изменения конструкции электродов, обработкой графита, обеспечивающей большее отношение площадь поверхности/объем. Возможно изменение и состава загруженной соли. Работы по технологии ВТСР продолжаются.

Пожалуй, главным достоинством (по сравнению с использованием СВС) окисления графита в расплавах солей является возможность осуществления процесса без предварительного измельчения отходов и при более низкой температуре.

При всех достоинствах рассмотренной технологии я нигде не смог найти упоминаний о том, что делать с самим расплавом после завершения процесса. Иными словами, проблема образования вторичных отходов (их переработки) замалчивается. А ведь когда мы говорим о возможности того или иного метода, необходимо рассматривать всю цепочку операций, и только на основе такого анализа можно говорить о возможности реализации принятого решения в промышленном масштабе.

По моему мнению, одним из заблуждений является стремление найти универсальный метод переработки, подходящий ко всему реакторному графиту. Возвращаясь к выводам предыдущего раздела, напомним, что реакторный графит очень разный и использование одного метода всегда будет неоправданно затратным.

Когда ставится задача удалить примеси и снизить категоричность, можно использовать и хорошо известные методы дезактивации. В любом случае на самом первом этапе вывода из эксплуатации требуется демонтаж кладки реактора и сортировка материала, и все эти операции будут проходить в сложной радиационной обстановке. Как уже отмечалось, переработка аварийного графита и наиболее загрязненной части облученного графита

та должна проводиться именно после завершения процесса фракционирования и дезактивации наиболее проблемных участков и отсортированных партий графита, не нуждающихся в дальнейшей переработке. Иными словами, дезактивация наименее активной части графита будет предшествовать следующему этапу – переработке и кондиционированию аварийного графита.

Обзор методов дезактивации не входил в задачи данной работы, поэтому в этой части ограничимся самыми общими рассуждениями и не будем перечислять способы, которые можно использовать.

Работы в направлении жидкостной (химической) дезактивации графита и подбора новых моющих средств перспектив не имеют, и поиск каких-либо новых рецептур вряд ли интересен. С сожалением отметим только, что не удалось найти примеров использования дезактивации путем воздействия ультразвука на поверхность графита.

Интересным направлением является использование электрохимической обработки графита с целью дезактивации загрязненной поверхности. Еще в 1970–1980-х гг. работы по электрохимическим методам разрушения графита проводились в Радиевом институте. Эти методы рассматривались как альтернативный процесс переработки брака производства шаровых твэлов реактора ВТГР, работы по которому интенсивно проводились в то время. Другой целью работ, проводившихся в тот период, было послышное разрушение шаровых твэлов с целью анализа продуктов деления, выделившихся из микрооплива (диоксид урана, диаметр порядка 0.5 мм, с покрытием TRISO (tristructural-isotropic)) после реакторных испытаний. Эксперименты проводились совместно с Курчатовским институтом, и использование электрохимического метода оказалось весьма успешным.

Данные об использовании электрохимической обработки графита с целью его дезактивации приведены в работе [49]. Данный метод позволил снизить количество ^{60}Co в 2–10 и ^{137}Cs в 7–100 раз.

При дезактивации реакторного графита следует обратить главное внимание на переработку вторичных отходов. И новизна здесь может заключаться в выборе эффективной технологии обращения именно с вторичными ЖРО, образующимися при дезактивации. Поскольку в дезактивации нуждаются не только графит, но и металлические конструкции, надо думать, как совместить эти процессы с

целью минимизации вторичных ЖРО (дезактивационных растворов).

С целью сокращения объема вторичных отходов представляет интерес использование полимерных материалов [50–52].

В идеале надо искать способы, вообще не приводящие к образованию вторичных отходов. Такие предложения высказывались, но пока не получили развития [52]. Примером такого подхода может быть дезактивация твердых поверхностей с использованием пленочных материалов, наносимых на поверхность, после чего пленка удаляется с поверхности и становится твердым отходом [53].

Использование полимерных покрытий – один из эффективных и малоотходных методов удаления слабо- и средне фиксированного радиоактивного загрязнения. Исходная пленкообразующая композиция содержит в своем составе водный раствор полимера, пластификатор, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и химически активные добавки. Главными достоинствами такой технологии являются отсутствие ЖРО и малые количества ТРО.

Вместе с тем, нет никаких доказательств целесообразности использования подобных технологий для дезактивации реакторного графита. Главная проблема при их использовании заключается не в уровне остаточного загрязнения, а в трудности удаления использованного материала с поверхности.

В то же время представляется достаточно интересным использование полимерных покрытий с целью снижения скорости выщелачивания тех или иных нуклидов с поверхности отходов графита. Иными словами, речь идет о создании дополнительного барьера для выхода радионуклидов в окружающую среду на стадии кондиционирования РАО.

Примером такого подхода является использование, так называемого, консерванта F [6, 54], представляющего собой твердеющий при нормальной температуре герметизирующий состав, включающий радиационно- и химически стойкое связующее, наполнитель, отвердитель и целевые добавки, обеспечивающие возможность варьирования технологических параметров. По мнению авторов, использование консерванта целесообразно в качестве дополнительного инженерного барьера, снижающего выщелачивание радионуклидов и обеспечивающего изоляцию наиболее подвижных нуклидов (таких как тритий, цезий и др.) на период около 300 лет. Консервант F в отвержден-

ном состоянии биологически инертен, относится к трудносгораемым и не поддерживающим горение веществам, стоек к перепадам температур и не требует дополнительного разогрева при его использовании. Основными преимуществами консерванта F являются высокая радиационная и химическая устойчивость, механическая прочность и технологичность. Технология заливки апробирована на стендовых испытаниях по консервации реакторов АПЛ, в работах на остановленном блоке Белоярской АЭС и при испытаниях материалов – стабилизаторов ОЯТ АМБ в пеналах транспортно-упаковочных контейнеров ТУК-84 [6].

На мой взгляд, такой подхода представляется одним из наиболее эффективных для кондиционирования реакторного графита и перевода его в категорию отходов, предназначенных для приповерхностного захоронения. Дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы надежной иммобилизации не только реакторного графита, но и других отходов разного состава.

Другим подходом к решению проблемы (ни разу не озвученным в литературе) является поиск путей использования реакторного графита. По мнению авторов [27], реакторный графит, который уже не может быть использован в других областях и который сам представляет радиоактивный отход, требующий переработки, может быть использован в качестве исходного материала для получения устойчивых композиций, предназначенных для долговременного хранения других РАО, включая трансурановые элементы. В этом случае отпадает необходимость отдельных операций по переработке самого облученного графита, поскольку он используется уже в качестве востребованного материала на том же самом объекте, где и проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

Иными словами, предлагается рассмотреть концепцию, позволяющую одновременно решать сразу две актуальные задачи: во-первых, перерабатывать накопленные РАО путем иммобилизации (изоляции) в устойчивые матрицы, и во-вторых, использовать облученный графит без переработки на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реакторных установок из эксплуатации. Использование такого подхода позволяет получить ощутимый экономический эффект за счет снижения затрат на контейнеризацию и строительство новых хранилищ.

Получение устойчивых композиций на основе графита для иммобилизации РАО – не единственный возможный вариант использования реакторного графита. В литературе известны способы получения термически расширенного графита с малым насыпным весом и высокой адсорбционной способностью. Ничто не мешает использовать такие сорбенты для иммобилизации ЖРО на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования, на сегодняшний день ни один из методов переработки графита не имеет доминирующего превосходства. Окончательное решение в пользу той или иной технологии должно быть сделано только после технико-экономического анализа каждого предлагаемого варианта с учетом количества вторичных отходов и затрат на их переработку. Главная проблема с внедрением перспективных технологий обращения с реакторным графитом заключается в отсутствии взвешенных технико-экономических оценок предлагаемых вариантов.

Нельзя забывать, что физическая форма собственно реакторного графита является самой компактной и вполне приемлемой для фиксации ^{14}C . А любая переработка облученного реакторного графита неизбежно приводит к росту объемов РАО, изменению их агрегатного состояния, к увеличению рисков и, самое главное, к росту затрат. Поэтому основное внимание должно уделяться переработке только наиболее “грязной” фракции графита – аварийного графита (РАО класса 1). Использование принципа фракционирования (сортировки) на первой стадии вывода из эксплуатации позволит выделить наиболее “грязные” фракции графита и, таким образом, облегчить во много раз нагрузку на оборудование, предназначенное для переработки менее активной части, которая после дезактивации может быть направлена в приповерхностное хранилище или захоронена «на месте». С другой стороны, необходим анализ вариантов – стоит ли перерабатывать “грязную” фракцию или дешевле сразу захоронить в ПГЗРО без переработки.

Тезис о необходимости переработки графита только с целью извлечения ^{14}C и ^{36}Cl никем не обоснован, и даже в случае непредвидимых ситуаций при приповерхностном хранении реакторного графита выход ^{14}C и ^{36}Cl не может внести существен-

ных диспропорций по сравнению с их содержанием в биосфере. Повторим, что любые операции по переработке графита приведут к увеличению общего объема отходов и потребуют дополнительных расходов. По моему мнению, переработка всей массы графита представляется нецелесообразной и никогда не будет реализована.

Поэтому представляется вполне логичным максимально отказаться от переработки и пойти по пути захоронения именно «на месте». Тем более что в нашей стране такой подход уже был успешно продемонстрирован (вывод из эксплуатации ПУГРа в Северске). Похожее мнение высказывают и многие зарубежные специалисты, предлагая проводить приповерхностное захоронение отработавшего графита после его кондиционирования в герметической оболочке. Сделанные к настоящему времени оценки показали, что такой вариант вывода из эксплуатации требует гораздо меньших трудозатрат по сравнению с вариантом «ликвидация».

Главная проблема реакторного графита – не выбор технологии, а нормативно-правовая база. Целый ряд нормативных требований никак не подтвержден серьезными исследованиями и технико-экономическими расчетами и поэтому нуждается в пересмотре. Отметим, что сказанное выше (идея пересмотра отдельных норм) не противоречит ни нашим законам, ни требованиям МАГАТЭ. И в то же время – почему тогда нельзя поступиться отдельной нормой, но дополнить систему в целом дополнительным барьером безопасности?

На самом деле проблема шире – надо постоянно искать некий консенсус между технологиями (доступными и дешевыми) и требованиями к конечным формам отходов с учетом возможности использования эффективных дополнительных барьеров в местах их окончательной изоляции. Обоснованный подход к пересмотру норм по содержанию отдельных примесей РАВ позволит большую часть отходов помещать в приповерхностные хранилища.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors: IAEA-TECDOC-1521. Vienna: IAEA, 2006. 71 p.
2. Progress in Radioactive Graphite Waste Management: IAEA-TECDOC-1647. Vienna: IAEA, 2010. 41 p.
3. Wickham A.J., Drace Z. Treatment of irradiated graphite to meet acceptance criteria for waste disposal: A new IAEA Collaborative Research Program // WM'2012 Conf. Phoenix, Arizona (USA), Febr. 26–March 1, 2012.
4. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А. Радиоактивный реакторный графит: Монография. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 148 с.
5. Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal: IAEA-TECDOC-1790. Vienna: IAEA, 2016.
6. Туктаров М.А., Андреева Л.А., Роменков А.А. Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585>
7. Енговатов И.А., Машикович В.П., Орлов Ю.В., Пологих Б.Г., Хлопкин Н.С., Цыпин С.Г. Радиационная безопасность при выводе из эксплуатации реакторных установок гражданского и военного назначения. М.: МИФИ, 1999.
8. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н., Качановский А.Е., Прошин И.М., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Дмитриев А.М., Захарова Е.М., Ушаков С.И., Баранов И.И., Кабанов Ю.И., Колобова Э.Н., Николаев А.Г. // Атом. энергия. 2000. Т. 89, № 2. С. 139.
9. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н., Качановский А.Е., Прошин И.М., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Дмитриев А.М., Захарова Е.М., Ушаков С.И., Баранов И.И., Кабанов Ю.И., Колобова Э.Н., Николаев А.Г. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 4. С. 298.
10. Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Кожин А.Ф., Алеева Т.Б., Петрова Е.В., Глаговский Э.М., Руденко В.С., Гирке Н.А. // Атом. энергия. 2012. Т. 112, № 1. С. 51.
11. Петров Б.Ф., Похитонов Ю.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 87.
12. Payne L., Heard P.J., Scott T.B. // WM'2015 Conf. Phoenix, Arizona (USA), March 15–19, 2015. Paper 15076.
13. Heard P.J., Payne L., Wootton M.R., Flewitt P.E.J. // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 445, N 1–3. P. 91.
14. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г. // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2017. № 4. С. 116.
15. Гирке Н.А., Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Зубарев В.Н., Портнов А.А. // Ядерная физика и инжиниринг. 2012. Т. 3, № 3 С. 203.
16. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2007. Т. 310, № 2. С. 94.
17. Буланенко В.И., Фролов В.В. // Атом. энергия. 1995. Т. 78, № 6. С. 496.

18. Внуков В.С., Сичкарук О.В., Чукатели Л.И. // Атом. энергия. 2000. Т. 88, № 5. С. 362.
19. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Петрова Е.В., Глаговский Э.М., Руденко В.С., Гирке Н.А. // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 3. С. 156.
20. Dubourg M. // Nucl. Eng. Des. 1995. Vol. 154, N 2. P. 47.
21. Mason J.B., Bradbury D. // IAEA Technical Committee Meet. on Nuclear Graphite Disposal. Oct. 18–20, 1999.
22. Бушуев А.В., Алеева Т.Б., Петрова Е.В. // Атом. энергия. 2003. Т. 94, № 2. С. 130.
23. Павлюк А.С., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 8. С. 24.
24. Brown T., Poncet B. // WM'2013 Conf. Phoenix, Arizona (USA), Febr. 24–28, 2013. Paper 13424.
25. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Измestьев А.М., Котляревский С.Г., Михайлец А.М. Патент RU 2 580 818 // Б.И. 2016. № 10.
26. Юрченко А.Ю., Туктаров М.А., Роменков А.А. Патент RU 2546981 // Б.И. 2016. № 10.
27. Pokhitonov Y., Kirshin M. // WM'2017 Conf. Phoenix, Arizona (USA), March 5–9, 2017.
28. Похитонов Ю.А., Киришин М.Ю. Патент RU 2624270 // Б.И. 2017. № 19.
29. Мерджанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черногловка: ИСМАН, 1989, 91 с.
30. Коновалов Э.Е., Наумов В.С., Ластов А.И. // Изв. вузов. Ядерная энергетика 2014. № 4. С. 82.
31. Коновалов Э.Е., Ластов А.И., Нерозин Н.А. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2015. № 1. С. 111.
32. Роменков А.А., Ярмоленко О.А., Сударева Н.А., Суховский Е.В. Патент RU 2065220 С1. Оpubл. 10.12.2001
33. Дмитриев С.А., Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю. Патент RU 2242814. Оpubл. 20.12.2004.
34. Мерджанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С., Загоржевский В.В., Коновалов Э.Е., Лисица Ф.Д., Старков О.В., Мышковский М.П. Патент RU 2065220 // Б.И. 1996. № 22.
35. Павлюк А.О., Измestьев А.М., Беспала Е.В., Котляревский С.Г., Михайлец А.М. Патент RU 250018 // Б.И. 2016. № 10.
36. Бобраков А.Н., Кудринский А.А., Переславцев А.В., Ширяевский В.Л., Артёмов А.В. // Рос. хим. журн. 2012. Т. LVI, № 5–6. С. 65.
37. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Ушаков И.А. // XXI Междунар. научная конф. «Современные техника и технологии». Секция 5: Физические методы в науке и технике. 2015. С. 110.
38. Беспала Е.В., Новоселов И.Ю., Ушаков И.А., Макаревич С.В. // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017. С. 184.
39. Макаревич С.В., Беспала Е.В., Новоселов И.Ю. // Материалы III Междунар. научной конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19–23 сентября 2016 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 53.
40. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. // Атом. энергия. 2003. Т. 94, № 6. С. 457.
41. Роменков А.А., Туктаров М.А., Пышкин В.П. // Безопасность окружающей среды. 2006. № 3. С. 5065.
42. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G. // J. Nucl. Sci. Technol. 2005. Vol. 42, № 10. P. 869.
43. Роменков А.А., Туктаров М.А., Синельников Л.П., Менькин Л.И. Патент RU 2328786. Оpubл. 10.07.2008.
44. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. // Атом. энергия. 2006. Т. 101, № 5. С. 372.
45. Роменков А.А., Туктаров М.А. Патент RU 2390862.
46. Карлина О.К., Дмитриев С.А., Павлова Г.Ю. // Тез. докл. XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России. Казань: Казан. ун-т, 2009. С. 215.
47. Пеишков А.В. Дис. ... к.т.н. Екатеринбург, 2016. 136 с.
48. Grebennikova T., Sharrad C.A., Jone A.N. // Proc. VM'2017 Conference, March 5–9, 2017, Phoenix, Arizona, USA. Paper 17447.
49. Павлюк А.О., Беспала Е.В., Котляревский С.Г., Волкова А.Г., Захарова Е.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 12. С. 30.
50. Похитонов Ю.А., Кэлли Д. Патент RU 2518501 // Б.И. 2014. № 16.
51. Похитонов Ю.А., Чугунов А.С., Ю Белозуб А.Н., Кэлли Д. Патент RU 2015150186 // Б.И. 2017. № 15.
52. Белозуб А.Н., Похитонов Ю.А. // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тезисов. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 359.
53. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.
54. Александров В.П., Завьялова И.М. и Сударева Н.А. Патент RU2167174. // Б.И. 2001 № 11.