

ТЕХНИЧЕСКОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЕМКОСТЯХ

© 2022 г. А. О. Павлюк^{а,*}, С. Г. Котляревский^а, А. А. Задержка^а,
В. А. Кузов^а, О. М. Шевченко^а, Е. В. Захарова^б, А. Г. Волкова^б

^а *Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов,
636000, Северск Томской обл., Автодорога, д. 13*

^б *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, к. 4*

**e-mail: seversknet@rambler.ru*

Поступила в редакцию 01.04.2022, после доработки 07.10.2022, принята к публикации 10.10.2022

Статья отражает проблему графитсодержащих пульп, накопившихся в виде отложений в технологических системах в процессе эксплуатации уран-графитовых реакторов. Представлены технические и методические подходы к выполнению работ по обследованию емкостей, позволившие выполнить дистанционно отбор высокоактивных образцов графитсодержащих пульп из закрытых емкостей, расположенных в радиационно-опасных помещениях, и оценить объем, толщину слоя и профиль поверхности отложений. Описаны методики, в том числе радиохимические, примененные в ходе исследований, для определения радионуклидного состава, уровней активности, количеств твердой и жидкой фаз, влагосодержания и потери массы при прокаливании отложений. Для прогноза поведения радионуклидов, сорбированных на осадках, методом селективной десорбции определяли водорастворимую, ионообменную, малоподвижную, прочносвязанную, прочнофиксированную формы нахождения радионуклидов в пробах графитсодержащих пульп. Полученные результаты были использованы для оценки ядерной и радиационной безопасности, а также для разработки технологических способов обращения с графитсодержащими пульпами в процессе вывода из эксплуатации емкостей. Опробованные подходы обследования и лабораторного анализа отложений могут быть использованы при обследовании других подобных емкостей, содержащие высокоактивные отложения.

Ключевые слова: графитсодержащие пульпы, облученный графит, радиационное обследование, вывод из эксплуатации, отложения.

DOI: 10.31857/S0033831122060120, **EDN:** MGTFPB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся исследования, обусловленные необходимостью создания системы обращения с облученным графитом как в России [1], так в других странах [2]. В мире накоплено приблизительно 250 000 т облученного графита [3], в том числе в Российской Федерации – 60 000 т. Основная часть облученного графита находится в виде графитовых блоков в составе кладок

уран-графитовых реакторов и сменных графитовых деталей (втулок, колец и вытеснителей), находящихся в контейнерах или временных хранилищах. Наведенная активность облученного графита определяется в основном ^{14}C , ^{36}Cl , ^3H и ^{60}Co . При этом ~95% активности облученного графита составляет ^{14}C . Содержание ^{14}C в облученном графите может достигать $\sim 10^9$ Бк/кг [1], что в 10^6 раз больше его доли в естественном углероде. Радионуклид ^{14}C (период полураспада 5730 лет) способен встраи-



Рис. 1. Фотографии емкостей с графитсодержащими пульпами.

ваться в биологические цепочки, попадая с водой в растения, что в конечном итоге может привести к внутреннему облучению населения. Радионуклиды ^{14}C , ^{36}Cl , ^3H практически не сорбируются в породах и способны к миграции.

Помимо графитовых блоков и втулок в перечень графитовых и графитсодержащих РАО остановленных УГР типа АМБ и ПУГР входит облученный графит в виде графитсодержащих пульп в различных технологических системах, емкостях, шахтах, расположенных в зданиях реакторов. Причинами образования подобного типа РАО являлись работы по удалению графитовой крошки при восстановлении ячеек реакторов в ходе эксплуатации. Поэтому РАО в виде пульп в таких емкостях, помимо радионуклидов активационного происхождения, характерных для облученного графита, как правило, содержат значительные количества радионуклидов «топливного» происхождения (продуктов деления и актинидов).

Таким образом, в общем случае отложения в технологических емкостях реакторных установок типа АМБ и ПУГР на момент окончания эксплуатации реактора представляют собой сложную многокомпонентную пульпу, характеризующуюся сложным и широким перечнем содержащихся радионуклидов и достаточно высокими уровнями их активности. В ее состав помимо осадочных водных взвесей могут входить:

- облученный графит;
- фрагменты конструкционных материалов активной зоны и продуктов их коррозии;
- продукты коррозии водных коммуникаций реактора и самих емкостей;
- фрагменты топливной композиции и продуктов их коррозии.

Информация по характеристикам таких графитсодержащих пульп практически отсутствует в от-

личие от других типов РАО (графитовых блоков и втулок) [4–6], что затрудняет принятие решений по обращению с ними.

ОБЪЕКТ ОБСЛЕДОВАНИЯ И ВИДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе объектом обследования являлись графитсодержащие пульпы, находящиеся в технологических емкостях, которые являются частью технологической схемы сбора РАО и образуются при выполнении восстановительных операций в объеме графитовых кладок УГР. Емкости представляют собой горизонтально ориентированные баки цилиндрической формы типа «цистерна», расположенные в отдельных помещениях (рис. 1).

Фотоизображения содержимого емкостей представлены на рис. 2.

Для разработки технологических операций и способов обращения с пульпами в процессе вывода из эксплуатации УГР были обследованы емкости на предмет дозовых характеристик и количества содержащихся отложений. Исследованы некоторые характеристики содержащихся пульп. В ходе исследований определяли радионуклидный состав и удельную активность, доли твердой и жидкой фаз отложений, дисперсный состав твердого осадка, влагосодержание, потерю массы при прокаливании, характеристики селективной десорбции радионуклидов.



Рис. 2. Фотоизображения отложений в емкостях.

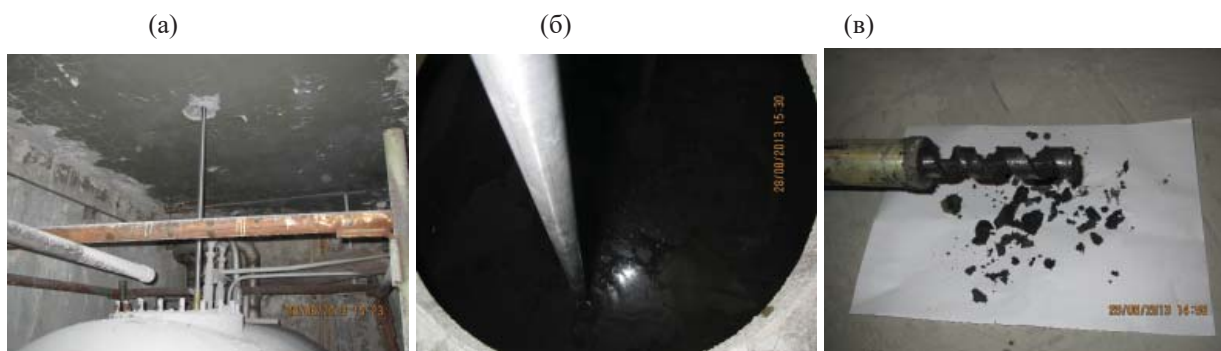


Рис. 3. Отбор проб донных отложений из емкостей: заведение пробоотборника в емкость через верхние перекрытия (а); погружение пробоотборника в слой донных отложений (б); шнековая насадка устройства после отбора проб и извлечения (в).

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОБСЛЕДОВАНИЮ ЕМКостей С РАДИОАКТИВНЫМИ ПУЛЬПАМИ

В ходе обследования емкостей и их содержимого (рис. 1, 2) были применены подходы и техническое обеспечение, хорошо зарекомендовавшие себя при обследовании транспортно-технологических емкостей и их донных отложений площадок № 2 и 11 ОДЦ УГР: бассейнов выдержки топлива, технологических шахт, резервуаров-отстойников промышленной канализации. В общем случае обследование включало:

- визуальный осмотр профиля залегания донных отложений на площади залегания;
- измерение толщины слоя донных отложений по площади залегания;
- определение объема донных отложений;
- отбор проб;
- определение влагосодержания и потери массы при прокаливании в пробах, определение общей массы отложений во «влажном» и «сухом» состоянии;
- определение радионуклидного состава и удельной активности радионуклидов в пробах;
- статистическую обработку результатов с целью определения средней удельной, максимальной удельной активности радионуклидов, а также полной активности радионуклидов во всей массе отложений;
- выполнение других видов исследований.

В ходе настоящей работы основным фактором, усложняющим решение задач обследования, явля-

лась задача отбора проб из закрытых металлических емкостей (рис. 1), расположенных в небольших помещениях, содержащих различные коммуникационные системы и характеризующихся высокими дозовыми характеристиками. Мощность эквивалентной дозы γ -излучения от технологических емкостей достигала в некоторых точках до 80 мЗв/ч. Соответственно, разрешенное время работы персонала в таких условиях не могло превышать 1 мин, что недостаточно для выполнения работ по обследованию и отбору проб.

Решить проблему позволило обеспечение доступа к емкостям через верхние бетонные перекрытия помещений. Непосредственно над люками были предварительно выбурены проходки переходным диаметром 0.1–0.4 м и глубиной ~1.2 м. Выбуривание выполняли с применением буровой установки алмазного бурения HILTI. Через проходку дистанционно открывался верхний люк, что позволило:

- получить доступ к содержимому емкостей;
- провести осмотр профиля залегания отложений при помощи дистанционного визуально-смотрового оборудования;
- измерить толщину слоя жидкой фазы и донных отложений с помощью щупов;
- провести отбор проб жидкой фазы и донных отложений.

Отбор проб был проведен при помощи приспособления (рис. 3), разработанного и многократно использованного в ОДЦ УГР и предназначенного для отбора проб пульпы из технологических емкостей, шахт, пеналов и других протяженных систем с верхним доступом. Устройство было снабжено

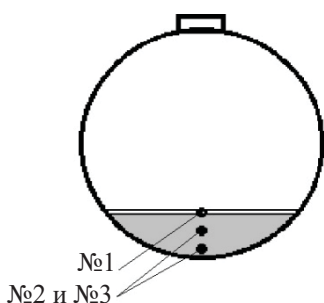


Рис. 4. Точки отбора жидкой и пульпообразной фракций из емкости: № 1 – жидкая фаза; № 2 и 3 – пульпообразные отложения.

сменными головками, одна из которых предназначена для отбора жидкой фазы с заданной глубины. Вторая была предназначена для отбора непосредственно из слоя отложений. Благодаря пробоотборной головке шнекового типа приспособление позволяет осуществлять послойный отбор нескольких проб за один заход с толщины слоя до 0.5 м с шагом ~50 мм.

Для обследуемых емкостей схема послойного пробоотбора жидкой фазы и отложений определялась геометрией (толщиной слоев) залегания. Толщина слоя жидкой фракции составляла ~5 см, пульпообразной ~30 см. Схема мест отбора проб в точке пробоотбора показана на рис. 4.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОБ ПУЛЬПЫ

Определение влагосодержания и потерь массы при прокаливании

Для разработки возможных способов обращения, включающих переработку и/или кондиционирование, величина влагосодержания является важным параметром. Влагосодержание в пробах определяли с целью нормировки других характеристик проб (активность, химический состав, процентное содержание составляющих компонентов) на «сухую» массу, а также для оценки массогабаритных характеристик всего объема РАО во «влажном» и «сухом» состоянии. При этом важное значение имела величина потерь при прокаливании, которая косвенно характеризует долю органической составляющей, графита и других фракций в пульпах.

Влагосодержание определяли методом просушивания проб в сушильном шкафу при температуре

~90°C в течение суток. Потерю массы при прокаливании определяли в соответствии с ГОСТ 26449.4 [8] при температуре 800°C.

Результаты показали высокую степень неоднородности проб по данным параметрам. Влагосодержание в пробах, отобранных из разных емкостей, колебалось от 3 до 33%, а потери при прокаливании составили от 0.9 до 12.3%. При этом какой-либо корреляции влагосодержания и потерь при прокаливании с пространственным расположением проб (в том числе по толщине слоя) не прослеживалось. Таким образом, вариация данных параметров по объему емкостей составляла практически один порядок, что связано, вероятно, со сложной историей и особенностями эксплуатации емкостей, сформировавшими сложную пространственную картину распределения составляющих компонентов пульпы (органической составляющей, графита, воды).

Оптические исследования микроструктуры

Для более детального анализа образцы, отобранные по толщине отложений, исследовали с применением оптического микроскопа Olympus BX51. Изображения образцов твердой фазы сделаны в отраженном свете и представлены на рис. 5.

Препараты для исследования готовили в виде суспензии исходных образцов в этаноле. Первую серию образцов (недиспергированные образцы) после взбалтывания отбирали из образующегося

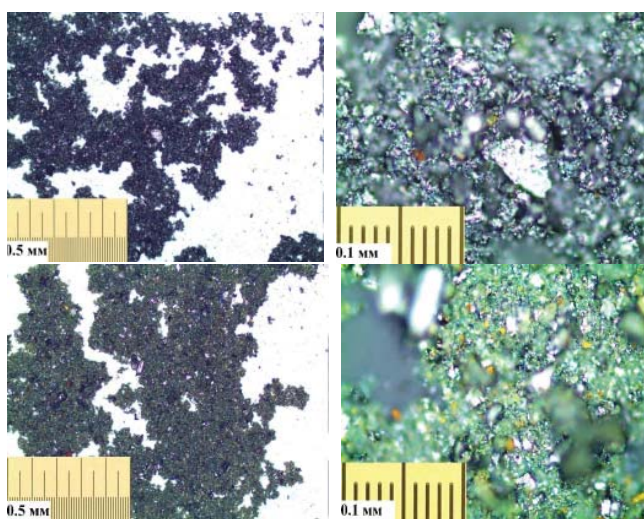


Рис. 5. Изображение образцов твердой фазы (недиспергированный) при разных масштабах увеличения.

донного осадка. Вторую серию образцов (диспергированные образцы) выдерживали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне, а затем после взбалтывания и образования донного осадка отбирали из верхней части суспензии. В обоих случаях каплю суспензии пипеткой переносили на предметное стекло и высушивали.

Как было определено, в образцах из некоторых емкостей присутствует довольно большое количество частиц, окрашенных в желто-коричневые тона, которые, вероятно, являются водными оксидами железа (продуктами коррозии). Они придавали одному из образцов более светлый желтовато-коричневый оттенок. Образцы из разных емкостей отличались по цветовому оттенку в зависимости от количества частиц гидроксидов железа. Минимальный размер индивидуальных частиц был меньше 1 мкм (сотни, а возможно, и десятки нм). При этом частицы имели выраженную склонность к агрегированию, вследствие чего даже после диспергирования и интенсивного перемешивания быстро оседали на дно в виде рыхлого осадка. Доля частиц и агрегатов, остающихся во взвешенном состоянии, в обоих случаях оказалась незначительной.

Как показал анализ изображений образцов, размер частиц изменялся в широком диапазоне. Так, до и после диспергирования были обнаружены крупные и мелкие частицы, распределение которых различалось.

*Исследование содержания актинидов,
γ-излучающих и β-излучающих радионуклидов
в пробах пульпы*

Пробы анализировали на содержание радионуклидов с применением различных методов. Пробоподготовка для проведения спектрометрического анализа всего списка содержащихся радионуклидов описана ниже.

Высушенную навеску образцов помещали в трехгорлую колбу, соединенную с системой перегонки, и растворяли полностью в смеси концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 и $HClO_4$) при температуре 150–200°C в течение 1.5–2.0 ч. Через раствор медленно пропускали азот. В процессе растворения газообразный хлор (^{36}Cl) отгонялся и поглощался водой и щелочью (0.4 М). Растворы из промывных флаконов объединяли, добавляли

$NaNO_2$ для перевода хлора в хлорид и приливали HNO_3 при перемешивании, доводя pH до 2 для удаления CO_2 . В полученном растворе определяли ^{36}Cl по методике «Измерение объемной активности ^{36}Cl в пробах водной среды с применением радиометра «Tri-Carb 3180 TR/SL», МВИ 7.5.8–15.

Раствор, полученный после полного растворения твердой фазы, упаривали досуха, добавляли азотную кислоту и снова упаривали для разрушения органики. Полученный сухой остаток направляли на измерение γ-излучающих радионуклидов, которое выполняли в соответствии с методикой измерений активности счетных образцов на γ-спектрометрах ЛРК ИФХЭ РАН МВИ 15.1.6(5)-10. Затем его растворяли в 3 М HNO_3 . Часть раствора направляли на определение ^{90}Sr , вторую – на определение актинидов.

Стронций определяли по методике «Измерение активности ^{90}Sr в пробах окружающей среды с применением жидкосцинтилляционных радиометров», МВИ 1.4.3–15, согласно которой раствор упаривали и доводили объем дистиллированной водой до 10 мл. Постепенно (по каплям) к этому раствору добавляли аммиак (1 : 5) до pH 7–8. Осадок отстаивали в течение 15 мин, затем отфильтровывали на бумажном фильтре «синяя лента», несколько раз ополаскивали стакан и промывали на фильтре осадок дистиллированной водой. Фиксировали время отделения осадка от раствора, при этом ^{90}Sr оставался в растворе. Осадок гидроксида иттрия (^{90}Y) переносили в стакан объемом 200 мл и растворяли в азотной кислоте (1 : 5), фильтр также промывали раствором HNO_3 . Вновь повторяли осаждение аммиаком. Фильтраты объединяли, подкисляли 1–2 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до объема около 15 мл. Полученный раствор ^{90}Sr является материалом для приготовления счетных образцов (СОБ). Образцы измеряли на ЖС спектрометре TRI-CARB 3170 TR/SL фирмы Perkin Elmer, полученные спектры обрабатывались с помощью программного комплекса RadSpectraDec.

Вторую часть раствора использовали для определения актинидов по методике «Радиохимическое выделение тория, урана, нептуния, плутония, америция и кюрия из проб окружающей среды с приготовлением счетных образцов для альфа-спектрометрии», МП 7.3.11–15. Согласно методике, раствор пропускали через экстракционно-хроматографиче-

скую колонку с последующим селективным элюированием и электролитическим осаждением. Измерения проводили на низкофоновом α -спектрометре трехкамерного α -спектрометра ALPHA-ARIA фирма АМЕТЕК (ORTEC, США) с детекторами большой площади – 900 мм².

Радионуклид ¹⁴C выделяли из образцов твердой фазы при сжигании в течение 3 ч в расплаве при температуре 700°C в присутствии окислителей. В качестве окислителей использовали смесь CuO и V₂O₅. В процессе разложения углерод окислялся до углекислого газа, который улавливался в ловушке, заполненной твердым NaOH. Содержимое ловушки переводили в жидкую фазу и направляли на определения ¹⁴C жидкосцинтилляционным методом. Аликвоты смешивали со сцинтилляционным коктейлем марки Ultima Gold AB, измеряли на ЖС спектрометре Tri-Carb 3180 TR/SL фирмы Perkin Elmer, полученные спектры обрабатывали с помощью программного комплекса RadSpectraDec.

Результаты лабораторных анализов показали совместное присутствие ³⁶Cl и ¹⁴C в количествах, позволяющих сделать однозначный вывод о наличии в пульпах облученного графита. Удельная активность ³⁶Cl в отложениях достигала 1×10^2 , а ¹⁴C – 1×10^4 Бк/г.

Как отмечалось выше, характерной чертой данного вида пульп являлось значительное содержание радионуклидов «топливного» происхождения. Во всех пробах отложений, а также в пробах жидкой фазы были идентифицированы изотопы U, Pu, Am, Cm, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵⁴Eu. По величине усредненного по пробам содержания отдельных актинидов исследованные пульпы были отнесены к высокоактивным отходам ($>10^5$ Бк/г).

В результате исследований определено, что по содержанию радионуклидов (как активационного, так и «топливного» происхождения) исследованные пульпы имели достаточно высокую степень неоднородности. Ширина диапазона вариации содержания радионуклидов одного типа от пробы к пробе составляла 1-2 порядка.

Исследования форм содержания радионуклидов методом селективной десорбции

Для прогноза поведения радионуклидов, сорбированных на осадках, использовали метод селек-

тивной десорбции [7]. Сущность метода заключалась в последовательной десорбции с твердой фазы растворами различного состава радионуклидов, находящихся в различных формах. Необходимо отметить, что составы десорбирующих растворов и последовательность их использования определялась свойствами твердой фазы, с которой проводится десорбция. С учетом этого были использованы в указанной последовательности следующие типы десорбирующих растворов:

стадия 1 – дистиллированная вода (водорастворимая форма);

стадия 2 – раствор ацетата аммония (обменная форма);

стадия 3 – азотнокислый раствор, содержащий перекись водорода (форма, связанная с органическим веществом твердой фазы);

стадия 4 – раствор 1 М HCl (форма, связанная по механизму поверхностного комплексообразования);

стадия 5 – раствор 7.5 М HNO₃ (прочнофиксируемая форма).

Десорбция радионуклидов за две первые стадии (водорастворимая и обменная формы) определила долю радионуклидов, находящихся в подвижной форме. В условно подвижной форме находились радионуклиды, извлекаемые на 3-й стадии десорбции. В прочнофиксируемой форме находились радионуклиды, десорбируемые на 4-й и 5-й стадии. В общем случае можно считать, что доля радионуклидов, суммарно извлеченная за 3-ю, 4-ю и 5-ю стадии, находилась в исследуемом образце в малоподвижной форме, так как для ее десорбции использовались кислые растворы.

Результаты определения форм нахождения радионуклидов методом селективной десорбции в пробах графитосодержащих пульп представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, доля сорбированных радионуклидов, находящихся в водорастворимой форме, не превысила 3.2% (стадия 1). Около 40% Am, Eu и Sr находилось в исследованном образце в обменной форме (подвижной). Для Cm – химического аналога америция – доля его в обменной форме составила 13%, что свидетельствовало о возможно разных

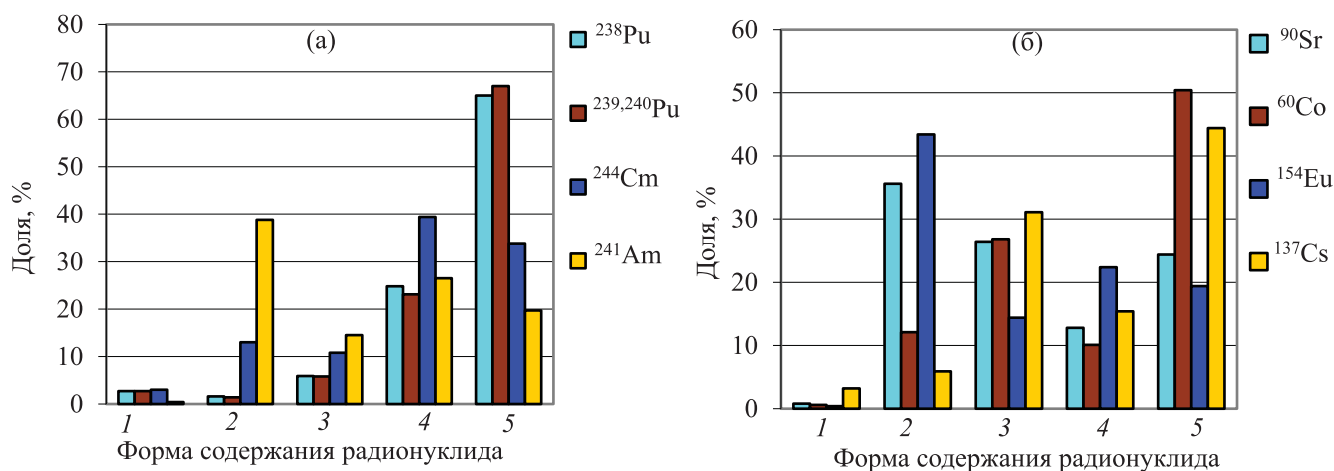


Рис. 6 Результаты определения форм нахождения актинилов (а), продуктов деления и ^{60}Co (б) методом селективной десорбции в пробах графитсодержащих пульп. Формы: 1 – водорастворимая, 2 – ионообменная, 3 – малоподвижная, 4 – прочносвязанная, 5 – прочнофиксированная.

формах происхождения этих радионуклидов в исходном образце. Важным фактом являлось присутствие в малоподвижной форме (сумма стадий 3, 4 и 5) свыше 90% изотопов плутония и цезия; 80% – кюрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы был представлен успешный опыт применения технических и методических подходов, зарекомендовавших себя ранее при проведении обследования транспортно-технологических емкостей ОДЦ УГР

Выполнение работ было осложнено следующими факторами:

- сложная компоновка и конструкция самих емкостей;
- расположение емкостей в затесненных условиях;
- мощные радиационные поля, исключающие непосредственный доступ к емкостям и их содержимому персоналу.

Разработанное и примененное техническое решение по организации доступа к емкости через проходку в верхнем перекрытии помещения расположения емкостей позволило эффективно применить хорошо отработанную последовательность обследования, техническое обеспечение и приемы.

Результаты оптических исследований микроструктуры, определения содержания радионуклидов, влагосодержания, потери массы при прокаливании показали существенные диапазоны вариации характеристик пульп из емкостей. Данный факт свидетельствует о высокой степени неоднородности масс исследованных отложений и объясняется индивидуальными хронологическими особенностями процесса формирования объемного распределения состава и характеристик отложений и происхождением содержимого в каждой емкости.

Уровни активности отдельных радионуклидов (главным образом, актинилов) и достаточно высокая их доля, находящаяся в водорастворимой и обменной (подвижной формах), свидетельствуют о необходимости переработки данных пульп для обеспечения их безопасного захоронения.

Разработанные и опробованные подходы к исследованиям характеристик отложений могут быть использованы при обследовании других подобных емкостей, оценки ядерной и радиационной безопасности радиоактивных графитсодержащих пульп, а также для разработки технологических способов обращения с ними в процессе вывода из эксплуатации. Несмотря на то, что на данном этапе исследований было опробовано значительное число методов анализа высокоактивных образцов, необходимо продолжить расширять спектр применения методов (химический анализ и др.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорофеев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Линге И.И., Иванов А.Ю., Уткин С.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г.* // Радиоактивные отходы. 2019. N 2 (7). С. 18–30.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-18-30>
2. Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors: IAEA-TECDOC-1521. Vienna: IAEA, 2006. 71 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1521_web.pdf
3. Progress in Radioactive Graphite Waste Management: IAEA-TECDOC-1647. Vienna: IAEA, 2010. 41 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1647_web.pdf
4. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Кан Р.И., Волкова А.Г., Захарова Е.В.* // Радиохимия, 2021. Т. 63, № 2. С. 149–159.
<https://doi.org/10.31857/S0033831121020088>
5. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В. и др.* Радиоактивный реакторный графит, М.: МИФИ, 2015.
6. *Волкова А.Г., Захарова Е.В., Павлюк А.О., Ширяев А.А.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 477–480.
<https://doi.org/10.1134/S0033831118050143>
7. *Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.И., Казинская Н.Е. и др.* Радиохимия. 2003. Т. 45, № 5. С. 471–478.
8. ГОСТ 264449.4-85: Методы химического анализа накипи и шламов.