

БЕЗОПАСНОЕ ОБРАЩЕНИЕ С ЯДЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

УДК 533.9, 533.9.02, 533.9.03, 533.9.07, 621.039, 621.039.7

АПРОБАЦИЯ НОВОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

© 2023 г. А. С. Петровская^а, *, А. Ю. Кладков^б, С. В. Суров^б, Д. А. Блохин^б, А. Б. Цыганов^а

^аЛаборатория физики плазмы, ООО “ИнноПлазмаТех”, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бГоскорпорация “РОСАТОМ” (АО “Наука и инновации”), Москва, 119017 Россия

*E-mail: anita3425@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Предлагается принципиально новый подход для дезактивации облученного реакторного графита и металлоконструкций ядерных энергетических установок – “сухая” ионно-плазменная технология дезактивации на основе междисциплинарного подхода: распыление поверхностного радиоактивного осадка быстрыми ионами микро-плазменного разряда в инертном газе атмосферного давления с массо-переносом в режиме диффузии и конденсацией распыленного материала на сменный анод-коллектор. Выполнена экспериментальная апробация ионно-плазменной технологии на образцах реакторного графита марки ГР-280 и получены рабочие параметры.

Ключевые слова: ионное распыление, микро-плазменный разряд, ионно-плазменная технология дезактивации, ядерные энергетические установки, дезактивация, реакторный графит, вывод из эксплуатации

DOI: 10.56304/S2079562922050359

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент важной мировой проблемой ядерной энергетики является поиск эффективной технологии утилизации облученного реакторного графита. Мировой парк энергетических и промышленных уран-графитовых реакторов (УГР) насчитывает более 120 единиц, это установки типа РБМК, ЭГП, АМБ, MAGNOX, GCR, AGR, LWGR и др., где графит использовался в качестве замедлителя нейтронов. Объем накопленного в мире облученного графита оценивается до 260 тыс. тонн, в России 50–60 тыс. тонн. Дополнительно до 2030 г. в России планируется вывести из эксплуатации 11 энергоблоков РБМК с общим объемом облученного графита свыше 20 тыс. тонн.

Известные методы обработки графита, направленные на утилизацию или снижение его активности, представляют собой, в большинстве случаев, различные вариации методов его сжигания или кислотного травления с неизбежным образованием большого объема вторичных радиоактивных отходов (РАО), например [1]. Как известно, бета-излучающий изотоп ^{14}C (период полураспада 5700 лет), являющийся главным (~95%) дозобразующим радионуклидом в графитовой кладке РБМК, будучи выпущенным наружу в атмосферу в случае сжигания графита, активно включится в биологические цепочки круговорота углерода,

будет накапливаться в растительных и животных продуктах, и, таким путем, в организме человека, приводя к опасному внутреннему облучению. Различные модификации или усовершенствования этих подходов не несут в себе принципиальной новизны и не позволяют устранить вышеуказанные проблемы переработки облученного графита. К настоящему времени для дезактивации облученного реакторного графита были также рассмотрены следующие подходы: плазменное сжигание с измельчением на мелкие фракции [2, 3], химическая или термическая обработка (например, [4–7]), сжигание в среде термического окислителя и пиролиз [8], термохимическая обработка [9, 10], плавление [11], витрификация [12] и т.д. Указанные методы небезопасны и с экологической точки зрения, и для персонала, который их проводит, они многостадийные, сложные, экономически затратные и ведут к неконтролируемому радиационному загрязнению окружающей среды. Очевидно, что любые способы переработки и дезактивации твердых радиоактивных отходов (ТРО) на основе сжигания или кислотного травления влекут за собой лишь умножение объемов вторичных радиоактивных отходов (за счет образования химических соединений с неизбежным добавлением большого количества стабильных атомов-окислителей), а также проблемы с последующим сбором

(улавливанием) радионуклидов из газообразных продуктов.

Сегодня мы уже можем сформулировать оптимальные с точки зрения современной техники и экономики требования к технологии обращения с облученным реакторным графитом:

1. Необходимо в кратчайшие сроки (3–5 лет) решить проблему, т.к. длительное (планируемое на 20–30 лет) непроизводительное сохранение персонала на выведенных из эксплуатации АЭС будет тяжелым финансовым бременем ядерной энергетики.

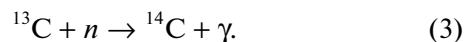
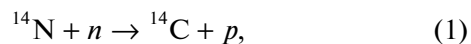
2. Селективное выделение изотопа ^{14}C (лазерное или на центрифугах) при переработке десятков тысяч тонн графита на сегодня имеет низкую производительность и слишком затратно, поэтому придется использовать процедуру длительного захоронения. При этом крайне желательно сохранить интегральную целостность графитовых блоков, т.к. их углеродная матрица, сама по себе, обладает очень высокой физической и химической устойчивостью и, сама по себе, служит высокостабильным контейнером для радионуклидов.

3. Решением проблемы с учетом требований п. 1–2 будет некоторый технологический процесс, который позволит выделить из графитовых блоков в концентрированной форме большую часть (90–95%) радионуклидов, которые можно будет компактно (несколько десятков кубометров) захоронить в ПГЗРО как РАО 1-го класса опасности, а остальные десятки тысяч тонн облученного графита, после выделения концентрата радионуклидов, перевести из исходного 2-го класса в 3-й класс опасности РАО, что резко снижает затраты на захоронение.

При техническом решении проблемы необходимо опираться на особенности физико-химического строения графитовых блоков и процессов их эксплуатации, которые будут способствовать достижению нужного результата. В частности, кристаллическое строение зерен реакторного графита определяет локализацию радионуклидов (кроме ^{14}C) в виде интеркалированных атомов, находящихся между графен-графеновыми слоями и слабо связанных с атомами углерода. Раскрытие доступа с поверхности графитового блока к этим меж-графеновым пространствам и обеспечение термодиффузии указанных интеркалированных атомов обеспечит удаление значительной доли неуглеродных радионуклидов без нарушения целостности блока.

Также для разработки эффективной технологии переработки облученного графита важное значение имеют данные о пространственном распределении активных изотопов ^{14}C , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs и др. в облученной графитовой кладке. В работах [13–16], посвященных исследованию пространственной локализации изотопа ^{14}C внутри облученной графитовой кладки, экспериментально показано,

что изотоп ^{14}C сконцентрирован, главным образом, на глубине от поверхности не более 5 мм. Достоверность полученных авторами [13–16] данных поддержана применением комплексных методов исследования поверхности графита до и после облучения с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, времяпролетной масс-спектрометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Негомогенное распределение изотопа ^{14}C в облученных графитовых блоках обусловлено его образованием при нейтронном облучении атомов ^{14}N в азотно-гелиевой смеси, обеспечивающей охлаждение графитовой кладки в период эксплуатации, и последующим выпадением изотопа ^{14}C на поверхность графитовых блоков. Численные данные о сечениях нейтронного захвата [17] и расчет величин наработки изотопа ^{14}C по каналу (1) подтверждают преобладание на три порядка этой реакции в процессе эксплуатации реактора РБМК по сравнению с каналом образования изотопа ^{14}C по реакциям (2), (3) в объеме графита. Это дополнительно подтверждает локализацию изотопа ^{14}C преимущественно в приповерхностном слое блоков реакторного графита [18]:



По каналу (1) величина наработанной концентрации изотопа ^{14}C составляет $[^{14}\text{C}] = 0.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в сравнении с каналами (2), (3) $[^{14}\text{C}] = 4.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [20, 21].

Данные о приповерхностной локализации изотопа ^{14}C на поверхности облученного графита [13–16] с учетом преимущественного вклада канала (1) в наработку изотопа ^{14}C в реакторе РБМК позволяют предложить принципиально новый подход для дезактивации облученного реакторного графита—“сухую” ионно-плазменную технологию дезактивации: распыление поверхностного радиоактивного осадка быстрыми ионами однородного микроплазменного разряда большой площади в инертном газе атмосферного давления с массо-переносом в режиме диффузии и конденсацией распыленного материала на сменный анод-коллектор. Согласно оценкам в [18], обработка облученного графита реактора РБМК по этой технологии с переводом его в 3-й класс опасности РАО может быть проведена за 1–2 г. Предлагаемая технология может применяться для дезактивации любых проводящих радиоактивно загрязненных поверхностей, например, металлоконструкций первого контура реакторов, на внутренних поверхностях которых в процессе эксплуата-

ции осаждаются радиоактивные отложения в форме оксидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные физические принципы “сухой” ионно-плазменной технологии дезактивации заключаются в обработке поверхности реакторного графита или металлоконструкций ЯЭУ в среде инертного газа (например, аргона) с помощью однородного микроплазменного разряда большой площади. Разряд зажигается между обрабатываемой поверхностью графита или металлоконструкции ЯЭУ (катод) и сменным металлическим электродом-коллектором (анод). Под действием микро-плазменного разряда осуществляется распыление атомов поверхности катода с последующей диффузией распыленного материала в инертном газе без образования вторичных химических соединений и осаждением распыленных атомов на анод. Поскольку основная доля (более 90%) изотопа ^{14}C локализована в приповерхностном слое блоков кладки реакторного графита, результатом применения ионно-плазменной технологии является распыление поверхностного слоя графита заданной толщины и, как следствие, существенное снижение активности облученного реакторного графита с переводом его в 3-й класс опасности РАО, а также компактное извлечение ^{14}C в концентрированной форме для захоронения по 1-му или 2-му классу.

Последовательность действий в рамках ионно-плазменной технологии заключается в следующем: к выбранной площадке обрабатываемой поверхности (катод) подводят металлический электрод-коллектор (анод) и зажигают микро-плазменный разряд. После распыления поверхности катода на заданную толщину электрод-коллектор (анод) манипулятором перемещают на следующую необработанную область поверхности и так до полной обработки поверхности элемента конструкции. Распыление слоя с обрабатываемой поверхности с любой геометрией и любым элементным составом обеспечивается за счет формирования приповерхностного катодного слоя микро-плазмы. Скорость распыления контролируется посредством регулирования величины вкладываемой мощности в микро-плазменный разряд. Технология позволяет переносить обогащенный изотопом ^{14}C слой заданной толщины с обрабатываемой поверхности реакторного графита на извлекаемый электрод-коллектор (анод), при этом распыленные атомы не образуют летучих соединений с буферным инертным газом и легко отделяются от буфера при выпадении и конденсации на металлическом электроде-коллекторе (анод). Более детально технология описана нами в патенте [19, 20].

Посредством “сухой” ионно-плазменной технологией дезактивации нами было экспериментально обработано 8 шт. образцов реакторного графита марки ГР-280, используемой в кладке реактора РБМК, при различном времени экспозиции микро-плазменного разряда (от нескольких секунд до нескольких минут). Давление аргона в микроплазменном разряде варьировалось от 0.1 до 1 атм, напряжение на разрядом промежутке 300–1000 В, плотность тока разряда $0.001\text{--}1\text{ А/см}^2$, величина разрядного промежутка (расстояние между анодом и катодом — обрабатываемым образцом графита) устанавливалось порядка 1–5 мм. Возникающий в этих условиях микро-плазменный разряд позволял добиться пространственно-однородной плазмы, избежать контрагирования и образования стримеров. На рис. 1 приведены фотографии микро-плазменного разряда в аргоне в процессе обработки поверхности образца реакторного графита (катод) при условиях: давление аргона 500 торр. (0.65 атм), ток разряда $0.04\text{--}0.2\text{ А/см}^2$, напряжение 300–1000 В.

Если в процессе дезактивации облученного реакторного графита ставится задача получения свободного от других радионуклидов концентрата изотопа ^{14}C для полезного использования (бета-вольтаические батареи, устройства брахитерапии для медицины и т.п.), то для селективного осаждения изотопа ^{14}C (и испарения других радионуклидов) на поверхность коллектора (анода) температура разряда и его прианодной области должна иметь величину от 2000 К и выше. Поэтому в качестве электрода-коллектора (анода) необходимо использовать тугоплавкие металлы, например тантал.

Для проверки работоспособности ионно-плазменной технологии при указанных выше параметрах нами выполнен анализ элементного состава поверхности электрода-коллектора (анода из тантала) до и после обработки поверхности образца реакторного графита марки ГР-280 (катод) на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Merlin Zeiss с EDX-детектором Oxford X-Max 80.

На рис. 2 и 3 соответственно представлен SEM-снимок фрагмента танталового электрода-коллектора до обработки и рентгеновский спектр элементного состава его поверхности на глубину $\sim 1\text{ мкм}$.

На рис. 4 и 5 соответственно представлен SEM-снимок фрагмента поверхности танталового электрода-коллектора после обработки образца реакторного графита марки ГР-280 (катод) по ионно-плазменной технологии и рентгеновский спектр элементного состава поверхности коллектора на глубину $\sim 1\text{ мкм}$.

В табл. 1 представлены численные данные элементного состава областей Spectrum 2, 3, 4, 5 (см. рис. 4) поверхности фрагмента танталового элект-

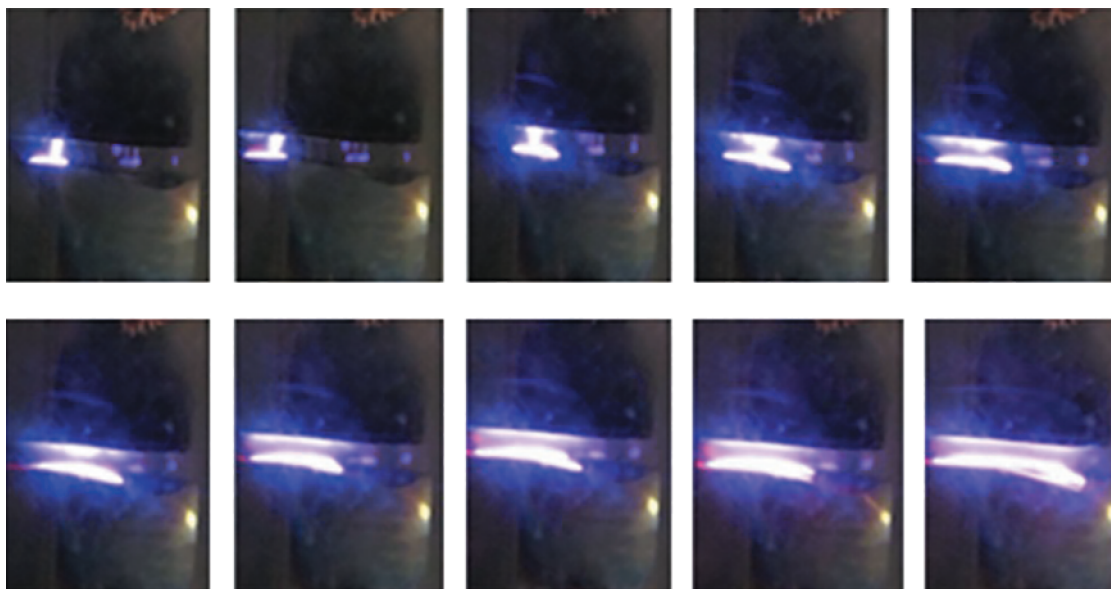


Рис. 1. Микроплазменный разряд в аргоне.

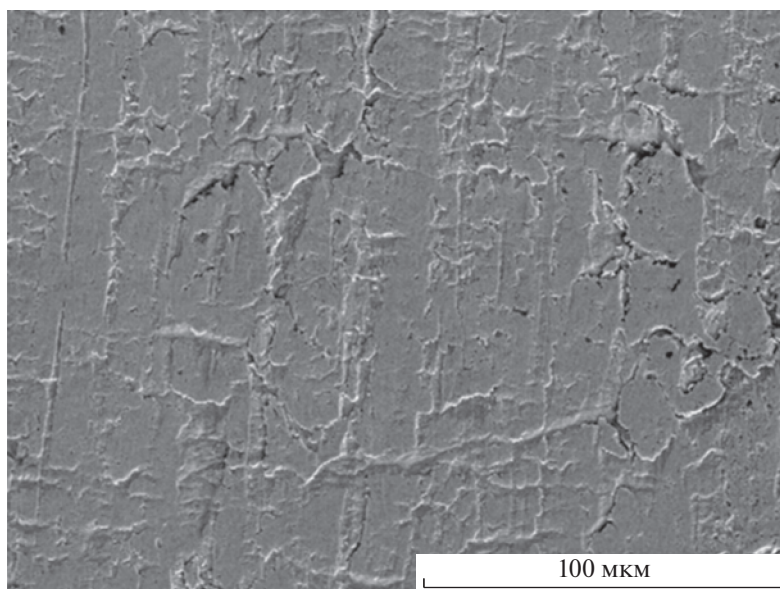


Рис. 2. Изображение фрагмента поверхности чистого электрода-коллектора (тантал).

трода-коллектора (тантал) с осажденным слоем реакторного графита.

Согласно данным табл. 1 возрастание доли углерода в поверхностном слое толщиной ~ 1 мкм танталового электрода-коллектора до порядка 90 ат. % после экспозиции микро-плазменного разряда между обрабатываемой поверхностью реакторного графита марки ГР-280 (катод) и электродом-коллектором (анод) подтверждает распыление в микроплазменном разряде поверхностного слоя графитового образца и осаждение распыленных

атомов углерода в диффузионном режиме на поверхность танталового электрода-коллектора, что свидетельствует о работоспособности ионно-плазменной технологии дезактивации при указанных параметрах.

Ионно-плазменная технология позволяет выполнять дезактивацию неровных поверхностей графитовых блоков со сколами, углублениями и другими повреждениями, поскольку плазменный разряд способен заполнить все пространство между анодом и катодом несмотря на морфологию

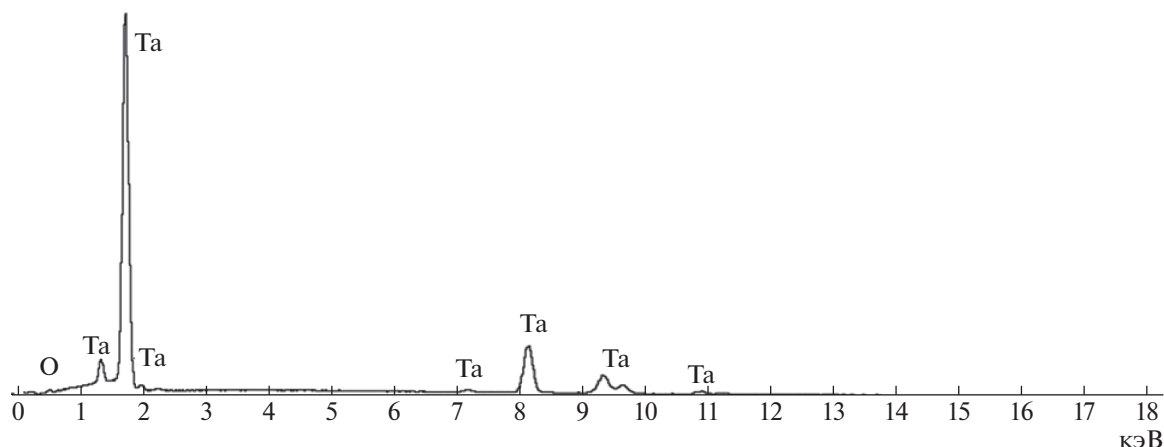


Рис. 3. Спектр элементного состава фрагмента поверхности чистого электрода-коллектора (тантал).

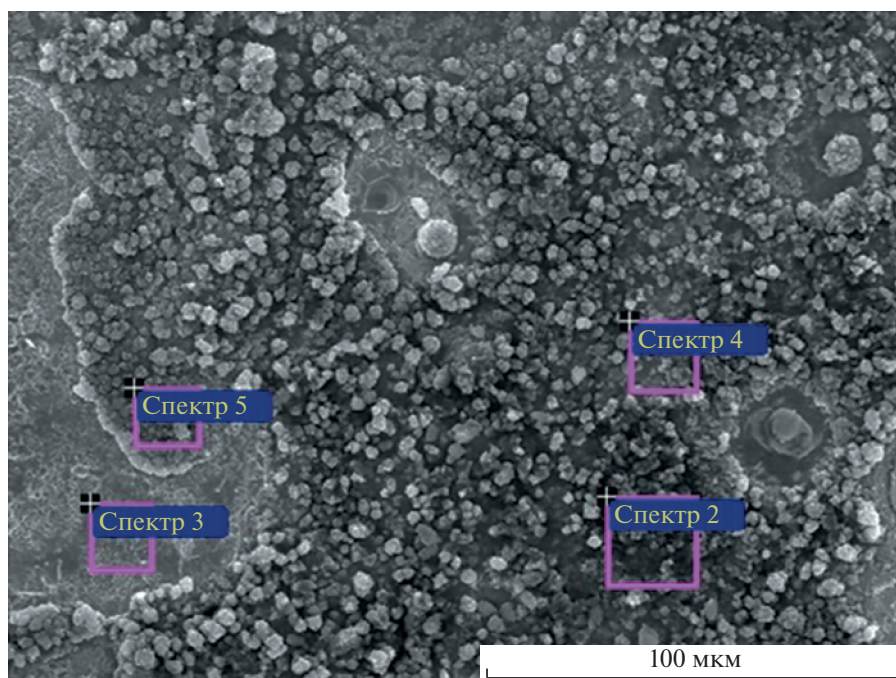


Рис. 4. Изображение фрагмента поверхности электрода-коллектора (тантал) с осажженным слоем распыленного реакторного графита.

ческие особенности поверхности катода. Дезактивация поверхностей с заданным радиусом кривизны, например, трубопроводы первого контура реактора, выполняется аналогично, но с использованием электрода-коллектора специальной формы, геометрически подобной обрабатываемой поверхности. Использование портативной распылительной ячейки, снабженной манипулятором, позволяет реализовать технологию ионно-плазменной дезактивации на месте расположения ЯЭУ. Более подробно портативное устройство описано нами в патенте [21]. В процессе реализации ион-

но-плазменной технологии электрод-коллектор (анод) с концентрированным высокоактивным осадком периодически извлекается и может быть, либо компактно захоронен, либо использован как концентрат высокой степени обогащения (в частности, по изотопу ^{14}C) для дальнейшего использования в ядерной медицине, либо для изготовления бета-вольтаических батарей.

Также считаем важным отметить, что физические и технические решения, заложенные в технологию ионно-плазменной дезактивации, могут быть использованы для решения проблемы за-

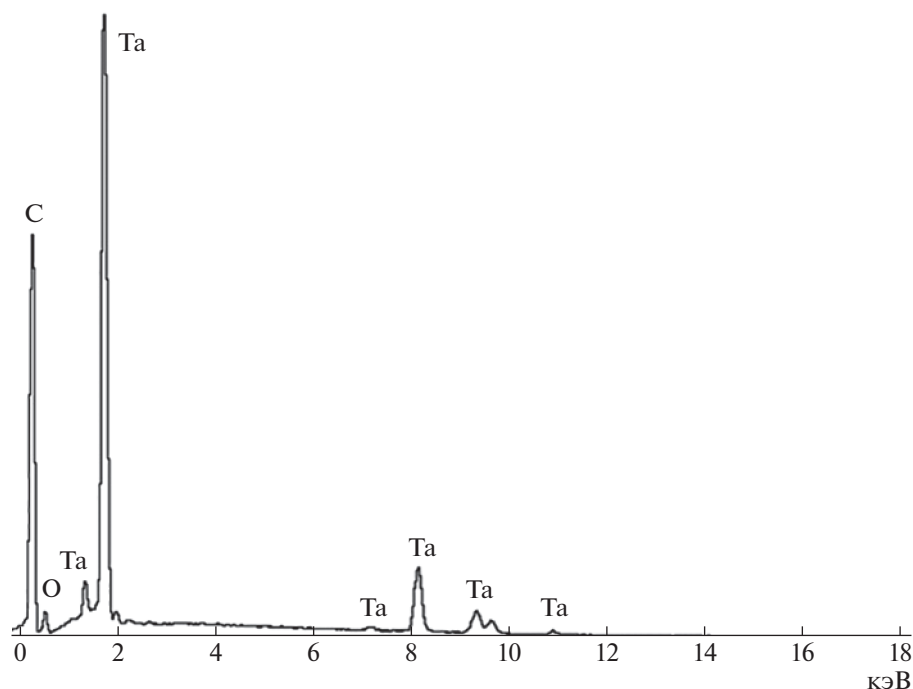


Рис. 5. Спектр элементного состава фрагмента поверхности электрода-коллектора (тантал) с осажденным слоем распыленного реакторного графита.

мкнутого ядерного топливного цикла и переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). В нашей работе [22] приводится описание физических принципов применения микро-плазменного разряда высокого давления для распыления/испарения таблетки ОЯТ в среде инертного газа (например, аргона) при давлении порядка 1 атм с последующим сбором распыленного материала на секциях нескольких коллекторов разделительной трубки в режиме диффузионного массо–переноса и дифференциальной конденсации составляющих химических элементов ОЯТ по температурам насыщенных паров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье представлено описание и экспериментальная апробация новой “сухой” ионно-плазменной технологии для дезактивации реакторного графита и металлоконструкций ядерных

энергетических установок. Экспериментально получены результаты, подтверждающие распыление поверхностного слоя образцов реакторного графита марки ГР-280, обрабатываемых микро-плазменным разрядом в среде аргона, с последующим осаждением распыленных атомов углерода в диффузионном режиме на поверхности электрода-коллектора, что свидетельствует о работоспособности ионно-плазменной технологии дезактивации при плотности тока разряда $0.001\text{--}1\text{ А/см}^2$, напряжении 300–1000 В, давлении аргона 0.01–1 атм. На сканирующем электронном микроскопе Merlin Zeiss с EDX–детектором Oxford X-Max 80 выполнена проверка работоспособности ионно-плазменной технологии посредством исследования поверхности танталового электрода-коллектора (анод) до и после обработки образцов реакторного графита. Ионно-плазменная технология подтверждает свою работоспособность присутствием осажденного слоя графита на поверхности танталового электрода-коллектора и представляется единственной на сегодня эффективной по технико-экономическим показателям. Также при дезактивации поверхности облученного реакторного графита осажденный при высокой температуре на поверхности съемного танталового электрода-коллектора, свободный от других радионуклидов, углерод, содержащий концентрат изотопа ^{14}C , может быть использован в ядерной медицине, либо для изготовления бета-вольтаических батарей. Основные принципы “сухой” ионно-плазменной технологии

Таблица 1. Данные элементного состава (в ат. %) поверхности фрагмента электрода-коллектора (тантал)

Области	С	О	Та
Спектр 2	92.83	5.21	1.96
Спектр 3	79.52	5.61	14.87
Спектр 4	93.15	4.20	2.65
Спектр 5	93.71	3.87	2.42

могут быть также использованы для переработки ОЯТ и замыкания ядерного топливного цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Gurau D., Deju R. // Rad. Phys. Chem. 2015. V. 106 (1). P. 371.
2. Роменков А.А. и др. Годовой отчет АО НИКИЭТ. 2012. Москва: АО "НИКИЭТ".
3. Podrzhina T. Forschungszentrum Julich in der Helmholtz-Gemeinschaft: Report Juel-4166. 2004.
4. Дмитриев С.А., Карлина О.К., Климов В.Л. и др. Патент РФ № 2192057. 2002.
5. Роменков А.А., Туктаров М.А., Карлина О.А. и др. Патент РФ № 2546981. 2015.
6. Cleaver J. et al. // Proc. Conf. Waste Management. 2012.
7. Fachinger J., von Lensa W., Podrzhina T. // Nucl. Eng. Des. 2008. V. 238. P. 3086.
8. Mason J.B., Bradbury D. // Nucl. Energy. 2000. V. 39 (5). P. 305.
9. El-Genk M.S., Tournier J.P. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 41. P. 193.
10. Ojovan M.I. et al. // Proc. Inst. Mech. Eng. Part E. 2004. V. 218 (4). P. 261.
11. Womack R.K. // Met. Mater. Soc. 1999. V. 51 (10). P. 14.
12. Lee W.E. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2006. V. 105 (1). P. 3.
13. LaBrier D., Dunzik-Gougar M.L. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. P. 113.
14. Dunzik-Gougar M.L., Smith T.E. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 451. P. 328.
15. LaBrier D., Dunzik-Gougar M.L. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 460. P. 174.
16. Vulpius D. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. 163.
17. Kopecky J. Atlas of Neutron Capture Cross Sections. INDC(NDS)-362. 1997. Vienna: IAEA.
18. Петровская А.С. и др. // ВАНТ. Сер. Ядерные реакторные константы. 2018. Т. 4. С. 185.
19. Петровская А.С., Цыганов А.Б., Стахив М.Р. Патент РФ № 2711292. 2020.
20. Petrovskaya A.S., Tsyganov A.B., Stakhiv M.R. Patent RU No. PCT/RU2019/000816. 2019. Patent EP No. EP19888171.6. Patent USA No. US20210272715. Patent CA No. CA3105179A1. Patent CN No. CN112655056A. 2021.
21. Петровская А.С., Цыганов А.Б. Патент РФ № 2771172. 2022.
22. Petrovskaya A.S. et al. // Nucl. Eng. Des. 2022. V. 386. P. 111561.

Approbation of a New Ion-Plasma Technology for Reactor Graphite Deactivation

A. S. Petrovskaya^{1, *}, A. Yu. Kladkov², S. V. Surov², D. A. Blokhin², and A. B. Tsyganov¹

¹Plasma Application Laboratory, "InnoPlasmaTech" LLC, St. Petersburg, 199034 Russia

²"Science and Innovations" JSC, State Corporation "Rosatom", Moscow, 119017 Russia

*e-mail: anita3425@yandex.ru

Received July 20, 2022; revised July 20, 2022; accepted July 20, 2022

Abstract—A fundamentally new approach for the deactivation of irradiated reactor graphite and metal structures of nuclear power plants is proposed, that is "dry" ion-plasma deactivation technology based on the interdisciplinary approach. The technology includes sputtering of a surface radioactive layer by fast ions of micro-plasma discharge in an inert gas under atmospheric pressure with mass transfer in the diffusion mode and condensation of the sputtered material into the replaceable collector anode. The experimental approbation of ion-plasma technology was carried out using samples of reactor graphite grade GR-280 and optimal operating parameters were obtained.

Keywords: ion sputtering, micro-plasma discharge, ion-plasma deactivation technology, nuclear power plants, deactivation, reactor graphite, decommissioning