



Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ –
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ А.И. ЛЕЙПУНСКОГО»
(АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»)

На правах рукописи

Легких Кристина Геннадьевна

**ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ И
ГАЗОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНЫХ
ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ
(НАТРИЙ, НАТРИЙ-КАЛИЙ) ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ
ЗАДАЧ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕАКТОРОВ
НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ**

Специальность 2.4.9. – Ядерные энергетические установки, топливный цикл,
радиационная безопасность (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук
Смыков Владимир Борисович

Обнинск, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
Глава 1. Способы переработки ЩЖМТ ядерных реакторов.....	18
1.1 Объемы и составы РАО щелочного жидкометаллического теплоносителя исследовательского реактора БР-10.....	18
1.2 Описание способов переработки ЩЖМТ ядерных реакторов.....	19
Выводы по главе 1.....	39
Глава 2. Обращение с отработавшим ЩЖМТ, загрязненным ртутью.....	40
2.1 История образования РАО натрий-калий-ртуть и методы его переработки.....	40
2.2 Определение структуры комплекса пиролюзит-ртуть и содержания ртути в сорбенте и продукте иммобилизации.....	46
2.2.1 Определение структуры комплекса пиролюзит-ртуть.....	46
2.2.2 Определение общего содержания ртути в пиролюзите и продукте ТФО натрий-калий-ртуть.....	54
Выводы по главе 2.....	60
Глава 3. Обоснование приемлемости продукта ТФО натрия и натрий-калия к длительному хранению и захоронению.....	61
3.1 Определение скорости выщелачивания цезия-137 из образцов продуктов ТФО натрия и образцов переработки натрия способом NOAH.....	61
3.2 Определение пористости продукта ТФО натрия.....	69
3.3 Определение механической прочности и водостойкости образцов продукта ТФО натрия и образцов переработки натрия способом NOAH	71
Выводы по главе 3.....	73

Глава 4. Способ перевода оборудования с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние	74
4.1 Способы нейтрализации недренируемых остатков щелочного теплоносителя на оборудовании или в его объеме.....	74
4.2 Экспериментальное обоснование применения способа перевода оборудования ИР БР-10 с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние	78
Выводы по главе 4.....	85
Глава 5. Сравнительная оценка стоимости захоронения радиоактивных отходов, полученных кондиционированием способами ТФО и НОАН натрия первого контура быстрых реакторов.....	86
5.1 Описание способов иммобилизации ЩЖМТ	90
5.2 Начальные условия для проведения оценки стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ способами ТФО и НОАН.....	91
5.3 Результаты оценки стоимости захоронения переработанного радиоактивного ЩЖМТ	93
5.3.1 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БР-10	93
5.3.2 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БН-350	95
5.3.3 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БН-600	97
Выводы по главе 5.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	102

Список используемых сокращений и определений

Сокращение (Термин)	Определение
АЭС	– атомная электростанция
БДХ	– бак длительного хранения
БН	– реактор на быстрых нейтронах с натриевым охлаждением
ВАК	– высшая аттестационная комиссия
ИР	– исследовательский реактор
ИЯУ	– исследовательские ядерные установки
МАГАТЭ	– международное агентство по атомной энергии
МРСА	– микрорентгеноспектральный анализ
ОИАЭ	– объект использования атомной энергии
ОТВС	– отработавшие тепловыделяющие сборки
РАО	– радиоактивные отходы
РЕ	– реакционная емкость
РИ	– радиационные источники
РУ	– реакторная установка
СЭМ – метод	– метод сканирующей электронной микроскопии
ТФО	– твердофазное окисление
ХЛО	– холодная ловушка оксидов
ШПК	– шлакоподобный компаунд

ЩЖМТ — щелочной жидкометаллический теплоноситель

Термины

Вывод из эксплуатации объекта использования атомной энергии — деятельность, осуществляемая после прекращения эксплуатации ОИАЭ, исключающая его использование по проектному назначению вплоть до полного или частичного освобождения от радиационного контроля органов государственного регулирования безопасности при использовании атомной энергии

Захоронение радиоактивных отходов (далее также захоронение) — безопасное размещение радиоактивных отходов в пункте захоронения радиоактивных отходов без намерения их последующего извлечения

Кондиционирование радиоактивных отходов — технологические операции по приведению радиоактивных отходов в физическую форму и состояние, пригодные для их захоронения и соответствующие критериям приемлемости

Критерии приемлемости радиоактивных отходов для их захоронения (далее также критерии приемлемости) — требования к физико-химическим свойствам радиоактивных отходов и упаковкам радиоактивных отходов, установленные в целях безопасного захоронения радиоактивных отходов и обязательные для исполнения

Национальный — юридическое лицо, уполномоченное в

оператор по обращению с радиоактивными отходами (далее также национальный оператор)	соответствии с настоящим Федеральным законом осуществлять деятельность по захоронению радиоактивных отходов и иные виды деятельности по обращению с радиоактивными отходами
Обращение с радиоактивными отходами	– деятельность по сбору, сортировке, переработке, кондиционированию, перевозке, хранению и захоронению радиоактивных отходов
Переработка радиоактивных отходов	– технологические операции, выполняемые в целях изменения физической формы, агрегатного состояния и (или) физико-химических свойств радиоактивных отходов для их последующего кондиционирования
Подготовка к выводу из эксплуатации объекта использования атомной энергии	– деятельность по проведению комплекса организационных и технических мероприятий, предшествующих выводу из эксплуатации ОИАЭ и осуществляемых в рамках лицензии на эксплуатацию ОИАЭ.
Программа вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии	– организационно-технический документ, в котором для выбранного варианта вывода из эксплуатации определяются основные мероприятия по выводу из эксплуатации ОИАЭ, порядок, условия и планируемые сроки их проведения при подготовке и осуществлении вывода из эксплуатации ОИАЭ, последовательность и ориентировочный

график выполнения этапов вывода из эксплуатации ОИАЭ, а также краткая характеристика планируемых конечных состояний ОИАЭ после завершения отдельных этапов работ

Пункт долговременного хранения радиоактивных отходов	— пункт хранения радиоактивных отходов, срок эксплуатации которого определен проектом, но порядок вывода из эксплуатации и меры по выводу из эксплуатации которого не предусмотрены
Пункт захоронения радиоактивных отходов	— пункт хранения радиоактивных отходов, предназначенный для размещения радиоактивных отходов без намерения их последующего извлечения и обеспечивающий радиационную безопасность работников такого пункта, населения и окружающей среды в течение периода потенциальной опасности радиоактивных отходов
Радиоактивные вещества	— не относящиеся к ядерным материалам вещества, испускающие ионизирующее излучение
Радиоактивные отходы	— не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, а также оборудование, изделия (в том числе отработавшие источники ионизирующего излучения), содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные в соответствии с критериями, установленными Правительством Российской

Федерации

Специализированная организация по обращению с радиоактивными отходами (далее специализированная организация)	– юридическое лицо, выполняющее работы и предоставляющее услуги по сбору, сортировке, переработке, кондиционированию, перевозке, хранению радиоактивных отходов, эксплуатации, выводу из эксплуатации или закрытию пунктов хранения радиоактивных отходов
--	---

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Приоритетным направлением МАГАТЭ является воплощение стратегии перехода к замкнутому топливному циклу, которое невозможно без развития реакторов на быстрых нейтронах. На сегодняшний день Россия занимает лидирующую позицию в разработке реакторов на быстрых нейтронах и их эксплуатации. В России успешно эксплуатируются АЭС с реакторами на быстрых нейтронах, охлаждаемыми щелочным теплоносителем. Успешный опыт эксплуатации РУ БОР-60 (НИИАР, г. Димитровград) превышает 50 лет, РУ БН-600 Белоярской АЭС превышает 40 лет. Более 9 лет успешно эксплуатируется РУ БН-800 Белоярской АЭС. Это указывает на устойчивое развитие и надежность РУ данного типа [1].

На стадии проектирования объекта использования атомной энергии необходимо предусмотреть мероприятия и порядок их реализации для обеспечения вывода из эксплуатации данного объекта в соответствии с нормами и правилами в области использования атомной энергии (статья 33, ФЗ-170) [2]. При эксплуатации АЭС концепция вывода из эксплуатации блока АЭС поддерживается в актуальном состоянии с учетом изменения требований законодательства в области использования атомной энергии, полученного опыта эксплуатации АЭС, практических работ по выводу из эксплуатации других АЭС. На этой стадии жизненного цикла блока АЭС упомянутая концепция уточняется с учетом информации о фактическом загрязнении радиоактивными веществами, техническом состоянии систем и оборудования АЭС, образовании и накоплении РАО, возможном загрязнении площадки АЭС, а также о выполненных работах по реконструкции и модернизации, влияющих на вывод из эксплуатации (НП-001-15, раздел V) [3]. Следовательно, концепция вывода из эксплуатации является неотъемлемой частью проекта ОИАЭ, необходимой для обеспечения

радиационной безопасности сооружаемого или эксплуатируемого объекта [4].

В России на стадии окончательного останова и подготовительных работ к выводу из эксплуатации находится исследовательский реактор БР-10, готовится к останovu БОР-60. В Казахстане ожидает вывода из эксплуатации БН-350, в Японии – Монджу, во Франции – Рапсодия, Феникс. Поэтому разработка технологий вывода из эксплуатации не теряет актуальности, а методы переработки отработавшего щелочного теплоносителя продолжают развиваться.

Французскими коллегами предложен способ переработки щелочного теплоносителя посредством его растворения в водном растворе щелочи (например, технология NOAH) или в растворе солей натрия при постоянном охлаждении. Далее полученные соли либо осушают, прессуют и размещают в хранилище РАО, либо подвергают цементированию, используя высокощелочной раствор для получения твердого компаунда. Для хранения продукта переработки теплоносителя первого и второго контуров АЭС SUPERPHENIX (объем ЩЖМТ 5500 м³) объемом 70000 м³, полученного технологией NOAH, построили хранилище размером 30×20×200 метров [5], [6]. Аналогичный способ предложен российскими исследователями Табровым А. А. и Дмитриевым В. В., заключающийся во взаимодействии щелочных металлов и их сплавов с водой при условиях, обеспечивающих безопасность процесса [7].

Использование водных технологий переработки ЩЖМТ всегда сопряжены с выделением и накоплением пожаровзрывоопасного водорода. По этой причине специалистами ГНЦ РФ – ФЭИ были инициированы научно-исследовательские работы для разработки способов нейтрализации и переработки радиоактивного щелочного теплоносителя для ИР БР-10. В 1999 году для решения поставленной задачи был выбран способ твердофазного окисления (ТФО) натрия и сплава натрий-калий гранулированным шлаком медеплавильного производства Карабашского

абразивного завода (Челябинская область). Способ ТФО основан на пирохимической реакции (до 3 МДж/кг Na) щелочного металла с оксидами железа, кремния и алюминия (FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3), содержание которых в шлаке достигает 80–85% (мас.) [4].

На ИР БР-10 переработка отработавшего щелочного ЖМТ осложняется наличием в нем ртути 4,0–7,5 % мас. Объем радиоактивного сплава натрий-калий-ртуть составляет 9 м³. Наличие данного РАО при отсутствии технологии его иммобилизации препятствует завершению этапа подготовки к выводу из эксплуатации ИР БР-10. В ГНЦ РФ – ФЭИ для создания и отработки способа переработки сплава натрий-калий-ртуть был создан модуль ГЕТТЕР, предназначенный для очистки сплава от ртути методом жидкометаллической хроматографии. Из-за ряда недостатков от данного способа отказались [8]. Дальнейшее развитие получил способ сорбционного захвата паров ртути при реализации твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ.

Отдельной задачей является очистка реакторного оборудования от недренируемых остатков щелочного теплоносителя. Классический подход заключается в обработке оборудования, содержащего недренируемые остатки щелочного теплоносителя, газопароводяной смесью. Предлагались альтернативные растворители, такие как спирты, бутилцеллозольв. От применения перечисленных способов на площадке ИР БР-10 отказались из-за свойственного всем водным технологиям переработки выделения в ходе взаимодействия растворителя со щелочными металлами взрывоопасного водорода. Наибольшую эффективность и безопасность применения показали газофазные методы переработки щелочных металлов [8], [9].

Степень разработанности темы

На сегодняшний день для переработки радиоактивного ЩЖМТ предложены и применены на реальных ОИАЭ водные способы переработки натрия и способ твердофазного окисления. Для водных способов переработки ЩЖМТ характерны высокое тепловыделение в ходе реакции

растворения ЩЖМТ и значительное образование водорода, что является пожаровзрывоопасным фактором. В описании к водным способам переработки ЩЖМТ не приведено обращение с вторичными РАО и их объемы.

Для отмывки оборудования от остатков щелочного металла в литературных источниках описан способ обработки оборудования водяным паром или смесью водяного пара и углекислого газа, который также приводит к образованию значительного количества водорода.

Учитывая многообразие перечисленных способов, необходимо проведение научно-технического обоснования выбора способа иммобилизации отработавшего радиоактивного ЩЖМТ для реализации мероприятий по выводу из эксплуатации РУ типа БН. Наиболее перспективными способами по совокупности факторов (увеличение конечного продукта переработки, объем вторичных РАО, пожаровзрывобезопасность) являются газофазные способы нейтрализации недренируемых остатков ЩЖМТ и способ твердофазного окисления ЩЖМТ (натрий, натрий-калий).

Цели и задачи

Целью данной работы является обоснование применения пирохимической и газофазной технологий переработки радиоактивных щелочных жидкометаллических теплоносителей (натрий, натрий-калий с примесью ртути) на примере научно-технического полигона ИР БР-10.

Задачи представляемой работы:

- разработка способа обращения с отработавшим ЩЖМТ, загрязненным ртутью, на базе пирохимической реакции твердофазного окисления (ТФО) и локализации выделяющейся ртути для обеспечения радиационной безопасности и экологической приемлемости захоронения продуктов переработки;

- разработка способа газофазного окисления недренируемых остатков ЩЖМТ для перевода реакторного оборудования в пожаро-взрывобезопасное состояние для обеспечения радиационной и экологической безопасности выводимых из эксплуатации объектов ядерной техники, утилизации и захоронения накопленных РАО ЩЖМТ;
- определение механической прочности и скорости выщелачивания цезия - 137 из продукта твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ, отвержденного различными исполнениями данного способа (МАГМА-ТФО, МИНЕРАЛ) на соответствие требованиям НП-019-15;
- сравнительная оценка стоимости переработки РАО натрия первого контура РУ типа БН способами ТФО и НОАН.

Научная новизна:

- впервые разработан и экспериментально подтвержден способ переработки отработавшего ЩЖМТ, загрязненного ртутью, и локализации выделяющейся ртути для обеспечения радиационной и экологической безопасности при выводе из эксплуатации объекта ядерной техники – БР-10. В процессе проведения работ доказана эффективность применения сорбционного пиролюзитового фильтра на газовой линии в составе модуля МАГМА-ТФО;
- впервые разработан способ газофазного окисления недренируемых остатков ЩЖМТ для перевода реакторного оборудования в пожаро-взрывобезопасное состояние;
- определены скорости выщелачивания цезия-137 из образцов продуктов твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ, отвержденного путем сброса шлака в расплав ЩЖМТ и посредством закачки ЩЖМТ под слой шлака;
- проведена сравнительная оценка стоимости переработки РАО натрия первого контура технологиями ТФО и НОАН.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- показана возможность применения пиролюзитового фильтра в составе модуля МАГМА-ТФО для переработки отработавшего ЩЖМТ, загрязненного ртутью, что дало возможность отказаться от использования жидкометаллической хроматографии для предварительной очистки сплава натрий-калий-ртуть на модуле ГЕТТЕР;
- экспериментально доказана эффективность использования газовой смеси-реагента, состоящей из закиси азота и углекислого газа в газе-носителе (Ar) для нейтрализации остатков ЩЖМТ в оборудовании;
- экспериментально доказано соответствие значений скоростей выщелачивания по цезию-137 образцов продуктов твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ требованиям НП-019-15.

Методология и методы исследования

Методология исследования базируется на следующих принципах:

- в основу диссертационной работы заложены известные, отработанные на практике методы измерения;
- для получения экспериментальных данных использовались реальные физические объекты (стендовая база);
- исследования проводились на реальных РАО ЩЖМТ (натрий, натрий-калий);
- для оценки эффективности технологий переработки отработавшего ЩЖМТ (натрий, натрий-калий) применялись действующие государственные и отраслевые нормативы.

В диссертационной работе выполнены исследования процесса нейтрализации недренируемых остатков радиоактивного щелочного теплоносителя в реакторном оборудовании на модуле ЛУИЗА-РАО, расположенном на ИР БР-10.

Проведено определение скорости выщелачивания цезия-137 из продукта твердофазного пирохимического окисления отработанного ЩЖМТ,

отвержденного различными способами (МАГМА-ТФО, МИНЕРАЛ) по ГОСТ Р 52126–2003 «Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания» [10].

Исследования по разработке способа обращения с отработавшим ЩЖМТ, загрязненным ртутью, проводились на стенде ГЕТТЕР с использованием нерадиоактивных модельных сплавов натрия-калий-ртуть.

Определение содержания ртути в пробах пиролюзита и продукта ТФО сплава натрия-калий-ртуть осуществлялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Оценка стоимости переработки РАО натрия первого контура технологиями ТФО и НОАН проводилась на основе действующих тарифов на переработку РАО, установленных законодательством РФ.

Положения, выносимые на защиту

1. Модернизация способа ТФО для пирохимической переработки отработавшего ЩЖМТ, загрязненного ртутью. Определение содержания ртути в продукте ТФО натрия-калий-ртути и пиролюзите. Определение термической устойчивости сорбционного комплекса «ртуть-пиролюзит».
2. Состав газовой смеси реагента, соотношение газов-реагентов в смеси и механизм нейтрализации газовой смесью недренируемых остатков ЩЖМТ для перевода внутриреакторного оборудования в пожаровзрывобезопасное состояние.
3. Соответствие полученных значений механической прочности и скорости выщелачивания цезия-137 для продукта твердофазного окисления отработанного ЩЖМТ, отвержденного различными способами (МАГМА-ТФО, МИНЕРАЛ), установленным нормам. Сравнение полученных данных с аналогичными характеристиками цементированных РАО.
4. Проведение сравнительной оценки стоимости переработки РАО натрия первого контура технологиями ТФО и НОАН проводилась общепринятыми подходами.

Степень достоверности и апробация результатов

Воспроизводимость результатов выполненных исследований, объем данных, полученных в результате проведения лабораторных и стендовых исследований; применение методик, изложенных в ГОСТах, и согласованность полученных результатов существующим литературным данным обеспечивают достоверность полученных в работе результатов.

Публикации

Цели, положения и результаты работы обсуждены на отраслевых, всероссийских и международных конференциях, изложены в периодических рецензируемых изданиях из списка ВАК. Способ перевода оборудования с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние и устройство его осуществления запатентован.

Внедрение результатов

По результатам исследований, полученных на модельных сплавах натрий-калий-ртуть, было произведено оснащение стенда МАГМА-ТФО пиролизитовым фильтром с последующей переработкой 4,5 м³ отработавшего ЩЖМТ, загрязненного ртутью (техническая справка № 224/7.14-49/84 от 25.10.2021).

На площадке исследовательского реактора БР-10 экспериментально доказана эффективность использования газовой смеси-реагента, состоящей из закиси азота и углекислого газа для нейтрализации недренируемых остатков ЩЖМТ во внутриреакторном оборудовании.

Данным способом переработано 18 холодных ловушек оксидов (ХЛО) первого и второго контуров ИР БР-10 в соответствии с Руководством по эксплуатации модуля «ЛУИЗА-РАО» РЭ № БР-10.01-2017, что обеспечивает их радиационную безопасность и экологическую приемлемость для РАО при приемке на металлургическую переработку.

Способом ТФО переработано порядка 10 м³ радиоактивного натриевого теплоносителя ИР БР-10. Произведено определение соответствия

продукта переработки ЩЖМТ критериям приемлемости к захоронению в соответствии с НП-093-14, РБ-155-20. По результатам исследований выпущено техническое заключение «О безопасности продуктов ТФО натрия первого контура ИР БР-10, предназначенных к захоронению» (№ 224/7.1.05-42/110 от 20.06.2024). На основании проведенных испытаний были выполнены оценки стоимости иммобилизации отработавшего ЩЖМТ для РУ БОР-60 и БН-350.

Личный вклад заключается в постановке целей и задач, разработке программ и проведении экспериментов, получении результатов, обосновании научных положений и выводов и непосредственном проведении укрупненных опытно-лабораторных испытаний по нейтрализации остатков ЩЖМТ, переработке сплава натрий-калий-ртуть, определению характеристик продуктов отвержденного ЩЖМТ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 56 наименований, содержит 109 страниц, 16 таблиц и 40 рисунков.

Благодарности

Автор диссертации выражает огромную благодарность за помощь в реализации экспериментальной части работы коллективу ИР БР-10. Благодарность выражается специалистам отделения инновационных реакторных материалов и технологий (ОИРМиТ) за помощь в исследовании образцов пирролизита. Глубокая признательность за научное сопровождение исследований и передачу опыта выражается научному руководителю настоящей работы Смыкову В. Б. (канд. техн. наук).

Глава 1. Способы переработки ЩЖМТ ядерных реакторов

1.1 Объемы и составы РАО щелочного жидкометаллического теплоносителя исследовательского реактора БР-10

За годы эксплуатации ИР БР-10 (1959 – 2002 гг.) РАО ЩЖМТ представлены отработавшим ЩЖМТ первого и второго контуров реактора, сплавом натрий-калий с примесью ртути (4,0–7,5 % мас.), щелочным теплоносителем и его недренируемыми остатками в трубопроводах циркуляционных контуров, емкостях, пеналах хранения ОТВС, 18 отработавших холодных ловушек оксидов (ХЛО) (рис. 1.1) [9].



Рисунок 1.1 – Реактор ИР БР-10, вид сверху

Суммарно накоплено 18–19 м³ отходов ЩЖМТ. Эти отходы щелочных металлов образовались в результате трехкратной замены теплоносителей в реакторе [8]. Химический и радионуклидный состав отработавших щелочных теплоносителей приведен на рисунке 1.2.

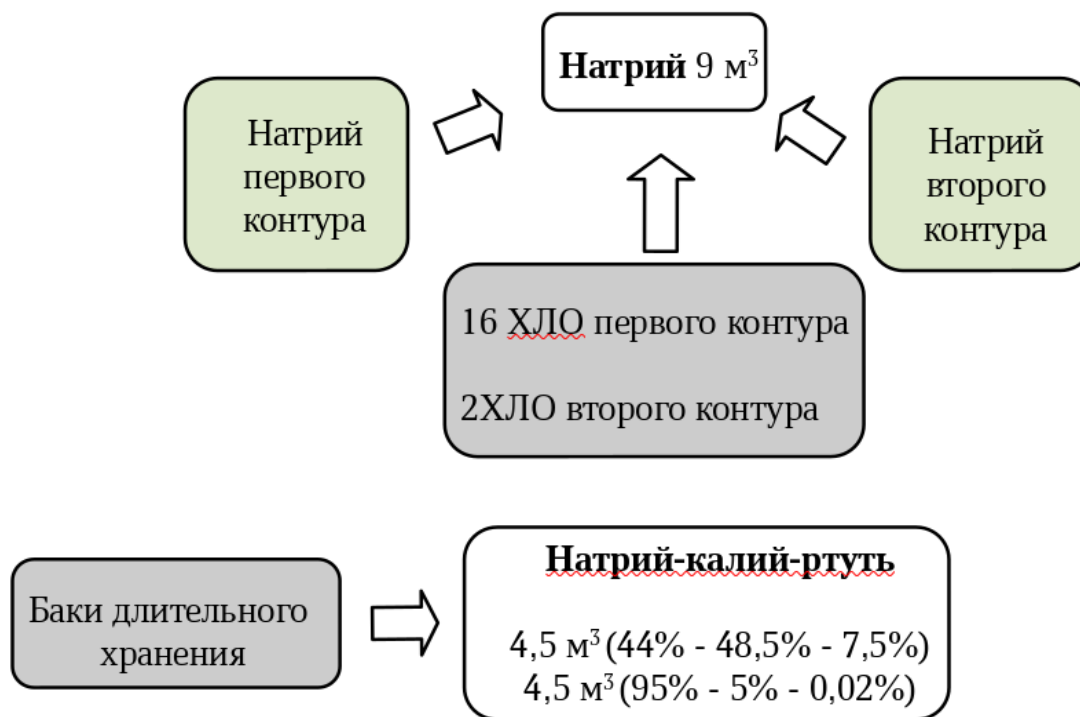


Рисунок 1.2 – Состав РАО щелочных теплоносителей ИР БР-10

Первым шагом к выполнению плана мероприятий вывода из эксплуатации ИР БР-10 является иммобилизация радиоактивного ЩЖМТ в состояние, пригодное для длительного хранения, а также нейтрализация его недренируемых остатков в оборудовании и циркуляционном контуре. Для достижения поставленных задач необходимо выбрать наиболее приемлемый, безопасный способ иммобилизации ЩЖМТ.

1.2 Описание способов переработки ЩЖМТ ядерных реакторов

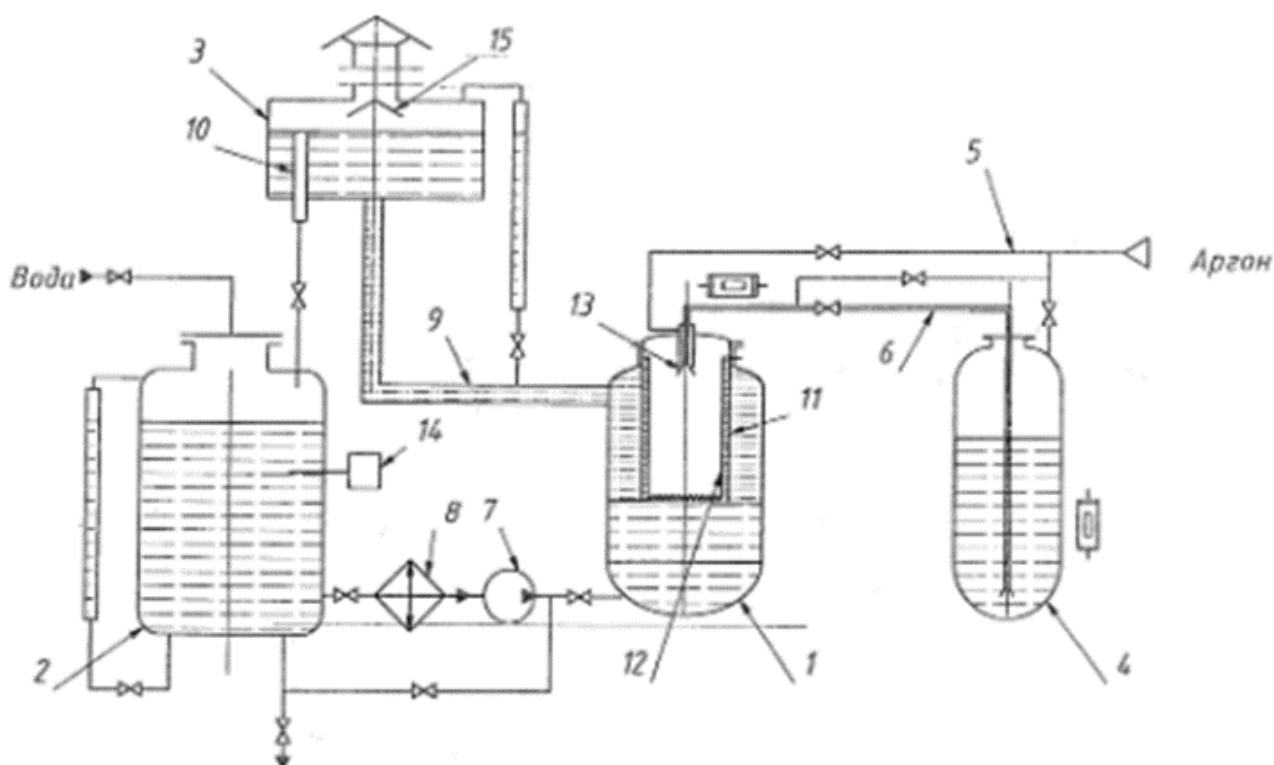
В России и других ядерных державах разрабатывались различные способы иммобилизации отработавшего радиоактивного ЩЖМТ. Наиболее известными являются:

- растворение в водных растворах [7], [11],
- органических растворителях [12],
- распыление щелочного металла в атмосферу закиси азота [13],
- твердофазное окисление шлаком медеплавильного производства [14],
- растворение в 10 % натриевой щелочи (технология NOAH) [5], [6].

Способы растворения натрия в воде имеют общие этапы реализации: плавление радиоактивного щелочного металла или его сплавов, подачу расплава в реакционную емкость с водой в атмосфере инертного газа, охлаждение реакционной емкости и разбавление выделяющегося водорода инертным газом с последующим сбросом в атмосферу (рис. 1.3) [7], [11].

Для снижения теплового эффекта реакции растворения щелочного металла предложены способы его растворения в водных растворах солей или щелочи. Основные этапы реализации те же, что и при исполнении водных способов [5], [11]. Основными недостатками перечисленных способов являются: выделение взрывопожароопасного водорода, энергозатратность, большой расход инертного газа для разбавления водорода, существенное увеличение вторичных РАО в виде образования щелочных высокосолевых ЖРО.

Наиболее яркими примерами применения водных способов переработки щелочного ЖМТ являются технологии NOAH и INES, разработанные во Франции. Технология NOAH осуществляется путем перевода натрия в раствор щелочи с последующим цементированием конечного продукта (рис. 1.4).



1 – реакционная емкость, 2 – расходный бак с запасом воды, 3 – водяной затвор, 4 – плавильный бак для щелочного металла, 5 – инертный газ, 6 – обогреваемая жидкометаллическая магистраль, 7 – водяной насос, 8 – холодильник, 9 – трубопровод, 10 – трубка перелива, 11 – наружный стакан, 12 – внутренний стакан, 13 – форсунка, 14 – РН – метр, 15 – отбойник [7]

Рисунок 1.3 – Общий вид устройства для реализации водных способов переработки щелочных металлов и их сплавов

Данной технологией была проведена переработка отработавшего ЦЖМТ первого и второго контуров реактора SUPERPHENIX (Крей-Мальвиль, Франция). На SUPERPHENIX всего было переработано 5500 т натрия в 70000 т цементного «компаунда», при этом выделилось 2,65 млн м³ водорода (рис. 1.5). На его разбавление понадобилось 265 млн м³ азота перед сбросом в атмосферу [5], [6]. Внешний вид цементных компаундов натрия представлен на рисунке 1.6.

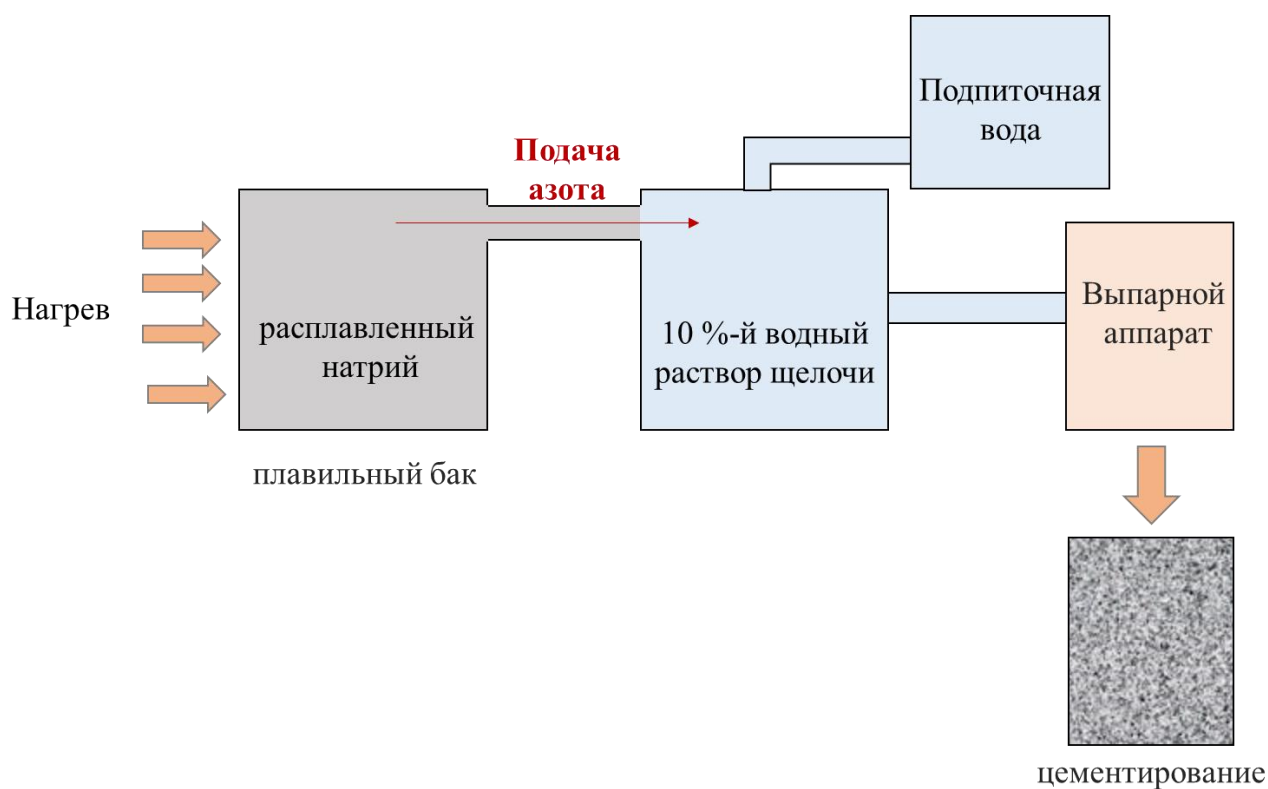


Рисунок 1.4 – Общая схема реализации технологии NOAH

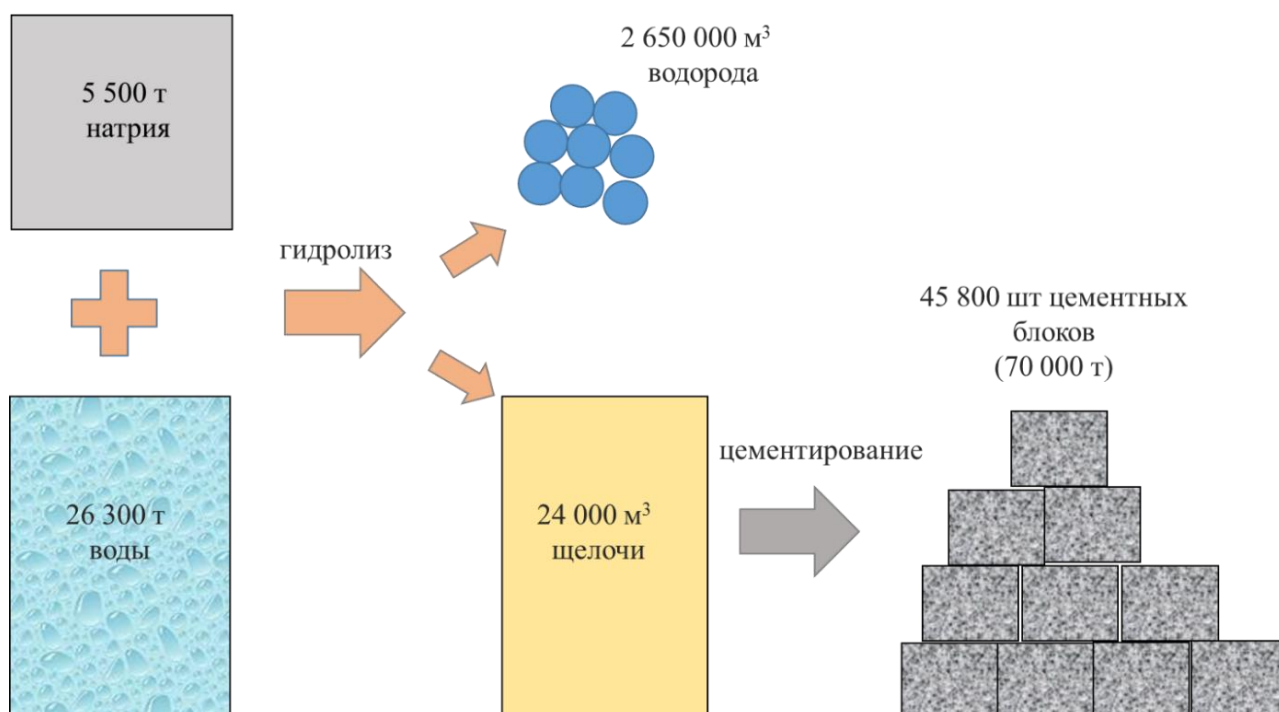


Рисунок 1.5 – Баланс исходных и конечных продуктов реализации технологии NOAH



Рисунок 1.6 – Внешний вид цементных компаундов натрия, переработанного по технологии NOAH

В последующем технология NOAH была дополнена стадией нейтрализации образующейся щелочи и получила название INES. По технологии INES осуществляется растворение натрия в 10 %-м растворе натриевой щелочи. Полученный концентрат нейтрализуется кислотой и высушивается. Получаемый при этом конденсат пара после проверки на наличие радиоактивных веществ сбрасывается в реку, а высушенные соли передают на хранение (рис. 1.7). Данным вариантом технологии переработки радиоактивного ЩЖМТ предлагается переработать натрий реактора PHENIX (Маркуль, Франция). Масса отработавшего ЩЖМТ, подлежащего переработке, для данной РУ составляет 45 т (включая сдренированный с ХЛО) [15].

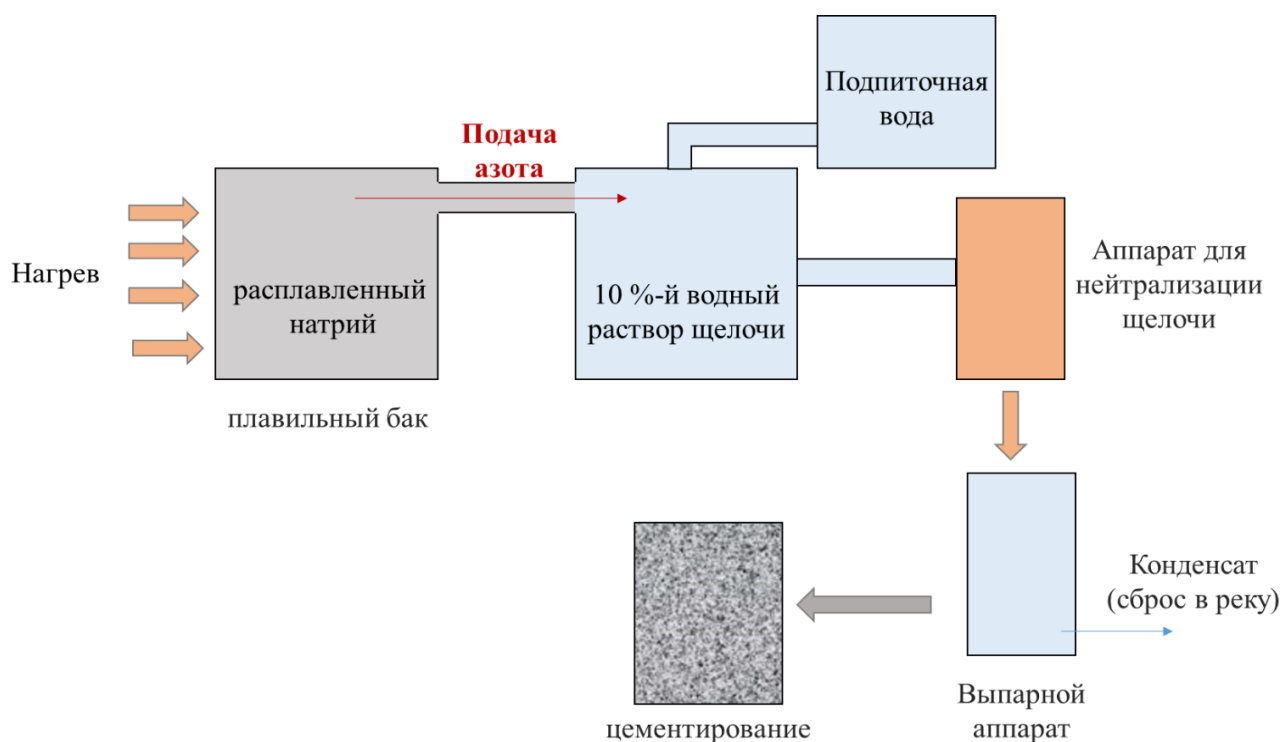
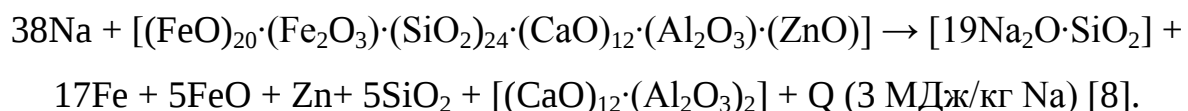


Рисунок 1.7 – Общая схема реализации технологии INES

Объем продукта переработки натрия, переработанного технологиями NOAH и INES, превышает объем исходного натрия в 12,7 раза. Для реализации технологии требуются внушительные объемы воды и инертного газа. При этом сохраняется взрывопожароопасность выполняемых работ. Для повышения безопасности процесса и снижения затрат на его реализацию был предложен способ газофазного окисления радиоактивного щелочного металла, включающий плавление щелочного металла, его распыление в объем химического реактора, окисление в атмосфере газов-реагентов в верхней части химического реактора и накопление сухих солей – продуктов нейтрализации щелочного металла – в нижней части химического реактора (рис. 1.8) [13]. Однако способ газофазной переработки натрия не получил развития.

Стоит отметить, что по результатам лабораторных исследований, в которых осуществляли взаимодействие натрия со смесью индивидуальных оксидов, моделируя состав медеплавильного шлака, пирохимического эффекта получено не было. Реакция быстро затухала и в смеси оставался непрореагировавший натрий. Причина такого явления, вероятно, заключается в том, что индивидуальные оксиды представляют собой кристаллические вещества с высокой энергией связи в регулярной решетке оксида, и восстановительных свойств щелочного металла недостаточно, чтобы разрушить эту связь. В аморфном шлаке энергия связи кислорода с металлами существенно ниже, чем в их кристаллических аналогах, поэтому щелочной металл реагирует с ними до конца [9].

Схема протекания пирохимической реакции твердофазного окисления щелочного металла (натрий, натрий-калий) шлаком медеплавильного производства выглядит следующим образом:



В результате пирохимической реакции ТФО выделяется значительное количество тепловой энергии (3 МДж/кг натрия), температура процесса достигает 1100–1200 °С, происходит сплавление продуктов реакции. После охлаждения реакционной емкости конечный продукт представляет собой твердый спек – шлакоподобный компаунд [4]. Внешний вид полученного шлакоподобного компаунда ТФО натрия представлен на рисунках 1.9 – 1.11.



Рисунок 1.9 – Внешний вид продукта ТФО натрия



Рисунок 1.10 – Реакционные емкости с переработанным радиоактивным натрием

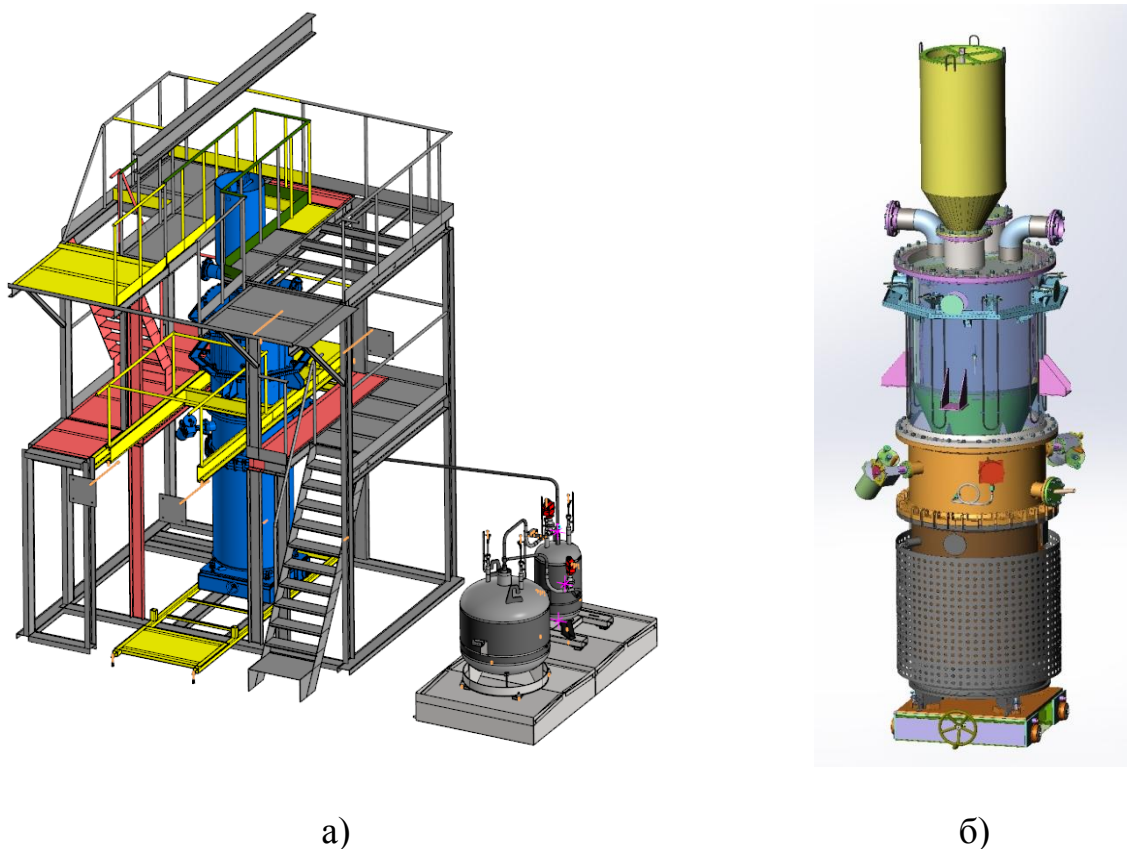


Рисунок 1.11 – Внешний вид продукта ТФО натрий-калия (28 л) [9]

Для создания и экспериментального обоснования процесса иммобилизации ЩЖМТ на базе способа ТФО были созданы стенды МИНЕРАЛ-3 и МИНЕРАЛ-30. На данных стендах смешение расплава натрия с шлаком медеплавильного производства осуществлялось путем сброса шлака в реакционную емкость, заполненную расплавленным натрием. Технологическая реализация твердофазного окисления заключается в конструкции установок МИНЕРАЛ. Она включает в себя реакционную емкость и защитный кожух, что исключает выход расплава в помещение.

Испытания твердофазного окисления на радиоактивном натрии показали отсутствие выхода цезия-137 из продукта в защитный газ (аргон). Массовая доля водорода в защитном газе не превышала 1 % на стендах МИНЕРАЛ с минимальным объемом перерабатываемого щелочного металла. В 2023 году по заказу АО «ТВЭЛ» было разработано, изготовлено и испытано устройство для переработки натрия производительностью 100–150 л (рис. 1.12) [16]. Массовая доля водорода в защитном газе составила 0,04 % для опытно-демонстрационного образца установки разовой производительностью 100–150 л. Конструкция установок достаточно проста

и полностью автоматизирована, что делает их эксплуатацию простой и безопасной [16].



а) Реакционная установка с площадками обслуживания; б) Реакционная установка

Рисунок 1.12 – Общий вид установки МИНЕРАЛ-100/150

По результатам серии испытаний экспериментально обоснована и доказана пожаровзрывобезопасность процесса ТФО в виду отсутствия водорода как продукта реакции, определены температура старта реакции ТФО, температура на корпусе реакционной емкости, обосновано применение углеродистой стали для изготовления реакционной емкости. Благодаря полученным данным разработан, изготовлен, смонтирован и пущен в эксплуатацию модуль МАГМА-ТФО производительностью переработки 50 литров радиоактивного ЩЖМТ (рис. 1.13).



Рисунок 1.13 – Общий вид модуля МАГМА-ТФО

Модуль МАГМА-ТФО имеет более компактную конструкцию по сравнению с МИНЕРАЛ. Смешение натрия медеплавильного шлака осуществляется путем закачки расплавленного натрия в реакционную емкость под слой шлака [17].

В данной конструкции отсутствует шлаковый контейнер, что позволяет использовать заваренные реакционные емкости, не требующие обварки после проведения процесса ТФО. Отличие конструкций МИНЕРАЛ и МАГМА представлены на рисунках 1.14 и 1.15.

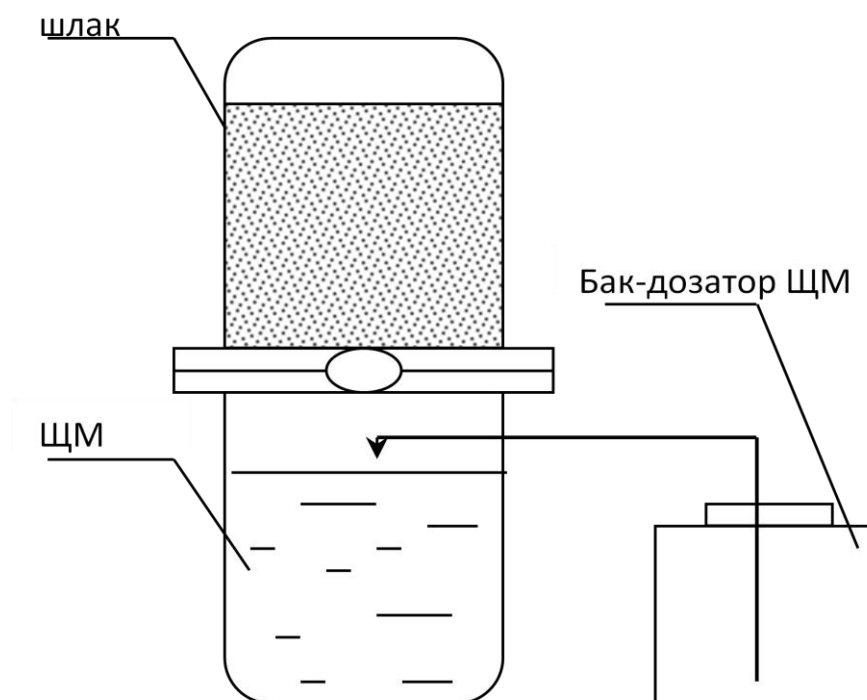


Рисунок 1.14 – Схема проведения процесса ТФО на стендах МИНЕРАЛ-3 и МИНЕРАЛ-30

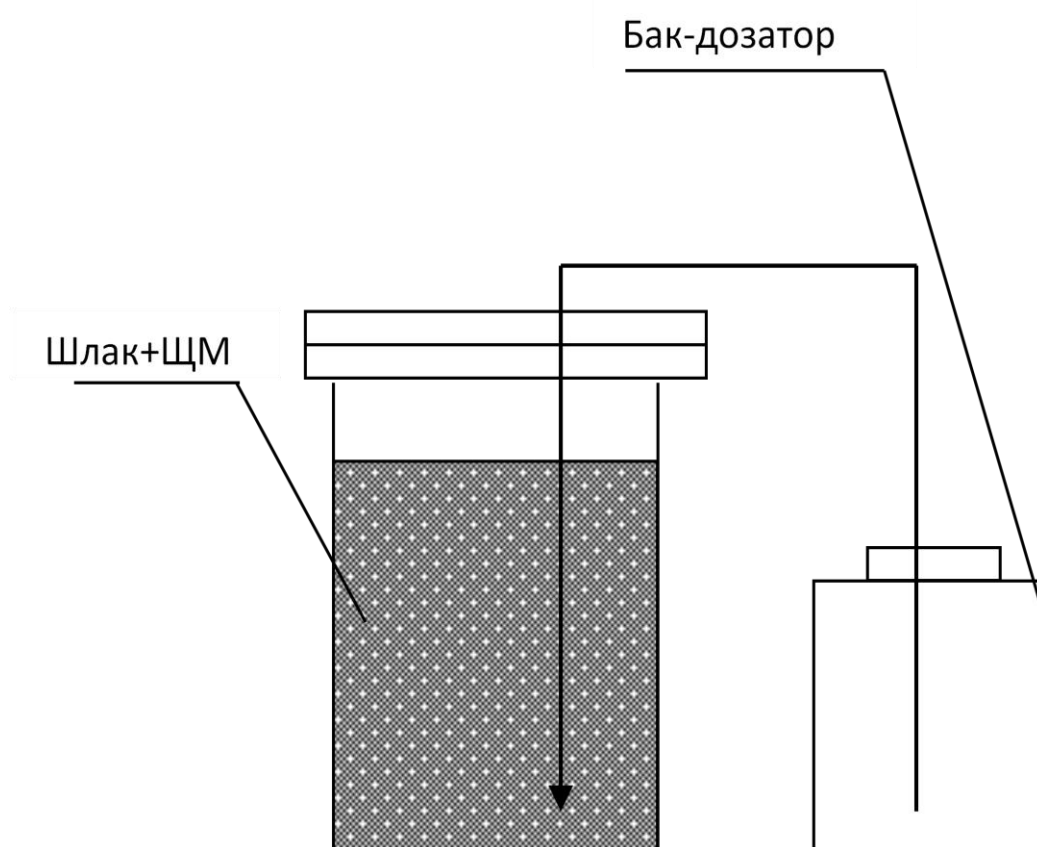


Рисунок 1.15 – Схема проведения процесса ТФО на стенде МАГМА-ТФО

К настоящему времени способом ТФО на модуле МАГМА-ТФО переработан в твердый шлакоподобный компаунд:

- ЩЖМТ второго контура из двух сливных баков первой и второй петли и из двух ХЛО второго контура,
- ЩЖМТ первого контура из сливного бака первого контура,
- ЩЖМТ первого контура из 16 ХЛО первого контура [9].

В последующих разделах значения основных параметров продукта переработки ЩЖМТ способом ТФО и стоимости захоронения продукта будут сравниваться с аналогичными показателями продукта, полученного по технологии НОАН, как технологии реализации полного цикла переработки ЩЖМТ.

Вследствие неоднократной замены теплоносителя, на ИР БР-10 накоплен отработавший ЩЖМТ, загрязненный ртутью (натрий-калий-ртуть). Попытка переработки сплава натрий-калий-ртуть способом ТФО на стенде МИНЕРАЛ-3 показала, что положительными характеристиками созданной технологии ТФО являются:

- практическое отсутствие выделения водорода в защитный газ (аргон);
- одностадийность процесса получения конечного твердого продукта, т. е. без образования промежуточных жидких РАО, требующих дополнительной переработки;
- отсутствие необходимости применения устройств для смешения реагентов – гранулированного шлака и щелочного металла;
- конечный продукт представляет собой твердый минералоподобный компаунд, нерастворимый в воде, который в реакционной емкости может быть помещен в контейнер НЗК-1,5 и далее передан на длительное безопасное хранение и захоронение;
- объем конечного твердого продукта переработки щелочного металла превышает исходный объем щелочного металла только в 3 раза;
- дополнительная очистка ЩЖМТ от цезия-137 не требуется, так как цезий при реакции с компонентами шлака образует те же самые нелетучие

алюмосиликаты, что и натрий (калий), и иммобилизуется в матрице конечного продукта;

- исходный гранулированный шлак не требует дополнительной химической корректировки исходного состава. Перед проведением ТФО шлак предварительно термически обрабатывается в инертной атмосфере для удаления летучих примесей, в том числе кристаллизационной воды;
- процесс ТФО щелочного металла проходит за 10–15 минут;
- пары ртути могут попасть в защитный газ за пределы продукта ТФО [17].

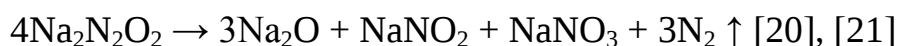
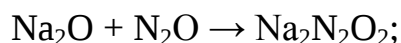
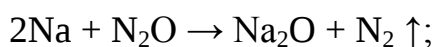
Для предотвращения выхода ртути из продукта ТФО в защитный газ, оборудование и атмосферу был создан и испытан стенд ГЕТТЕР. В качестве сорбента для реализации метода жидкометаллической хроматографии использовались стружки алюминия и магния. Последующие исследования метода жидкометаллической хроматографии для очистки сплава натрий-калий от ртути выявили существенные недостатки данного решения:

- магниевая засыпка, сорбирующая ртуть, и недренируемая эвтектика натрий-калий являются еще более химически активным и пожароопасным отходом, чем исходный интерметаллид;
- при реализации процесса нейтрализации магниевой засыпки с сорбированной ртутью и остатков натрий-калия количество образующихся кислых ЖРО, образованных растворением магниевых фильтров в азотной кислоте, превысит количество интерметаллида в 20–25 раз [18].

Для отмывки оборудования от недренируемых остатков ЩЖМТ широко применяется способ обработки поверхностей парогазовой смесью [19]. При реализации данного способа выделяющийся водород, как и во всех водных способах переработки натрия, предварительно разбавляют аргонном и сбрасывают в атмосферу

Наибольшую эффективность и безопасность применения показали газофазные способы переработки щелочных металлов. В АО «ГНЦ РФ–ФЭИ» предложен способ переработки радиоактивного щелочного металла

посредством его распыления в атмосфере закиси азота [13]. Однако данный способ был разработан для нейтрализации расплава щелочного металла, а его техническое исполнение не применимо для нейтрализации недренируемых остатков щелочного металла в оборудовании. Следует отметить, что при взаимодействии щелочного металла с закисью азота образуется гипонитрит щелочного металла, который способен спонтанно разлагаться со значительным тепловым эффектом, скачком температуры на несколько сотен градусов, и, как следствие, сопровождается резким повышением давления из-за выделения газообразного азота.



Для перевода загрязненного оборудования ИР БР-10 в пожаровзрывобезопасное состояние использовался способ окисления натрия смесью-реагентом (закись азота и углекислый газ) [21].

Для реализации способа газофазного окисления был спроектирован, изготовлен и испытан модуль ЛУИЗА-РАО на площадке ИР БР-10 (рис. 1.16), что позволило научно-технически обосновать безопасное обезвреживание недренируемых остатков щелочного металла в отдельном оборудовании реактора [22]. К концу 2024 года нейтрализованы недренируемые остатки натрия в шестнадцати отработавших ХЛО первого контура и двух ловушек второго контура, двух сливных баков второго контура и сливного бака первого контура.

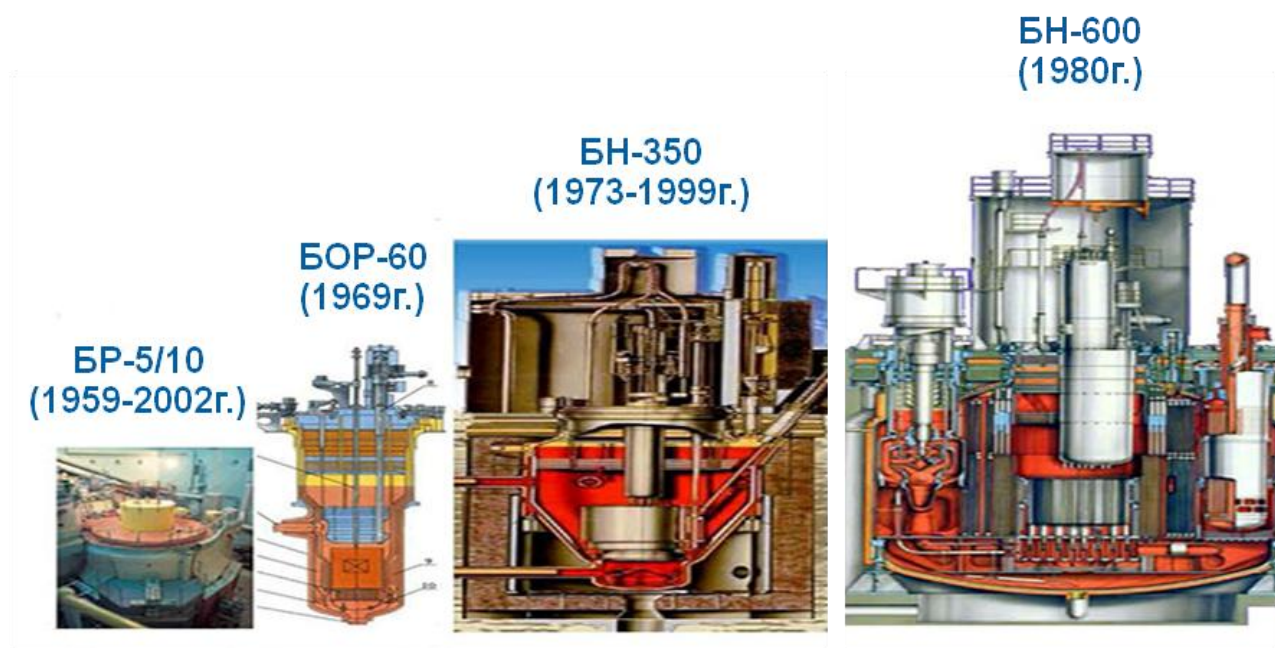


Рисунок 1.16 – Общий вид модуля ЛУИЗА-РАО

Перечисленные способы обращения с отработавшим ЩЖМТ представляют высокий интерес для стран, развивающих атомную энергетику и имеющих ЯЭУ, ожидающие вывода из эксплуатации. В мире немало ЯЭУ с ЩЖМТ, находящихся на этапах окончательного останова, подготовки к выводу из эксплуатации или вывода из эксплуатации.

Опыт обращения стран [23], [24], эксплуатирующих ЯЭУ с быстрым спектром нейтронов, охлаждаемых щелочными жидкометаллическими теплоносителями, приведены в таблице 1.1. Опыт СССР и РФ (рис. 1.17) в отношении обращения с ОЯТ и РАО, в том числе теплоносителем, используется для актуализации концепций вывода из эксплуатации проектируемых, эксплуатируемых и готовящихся к останову ЯЭУ.

Проекты СССР



Проекты РФ

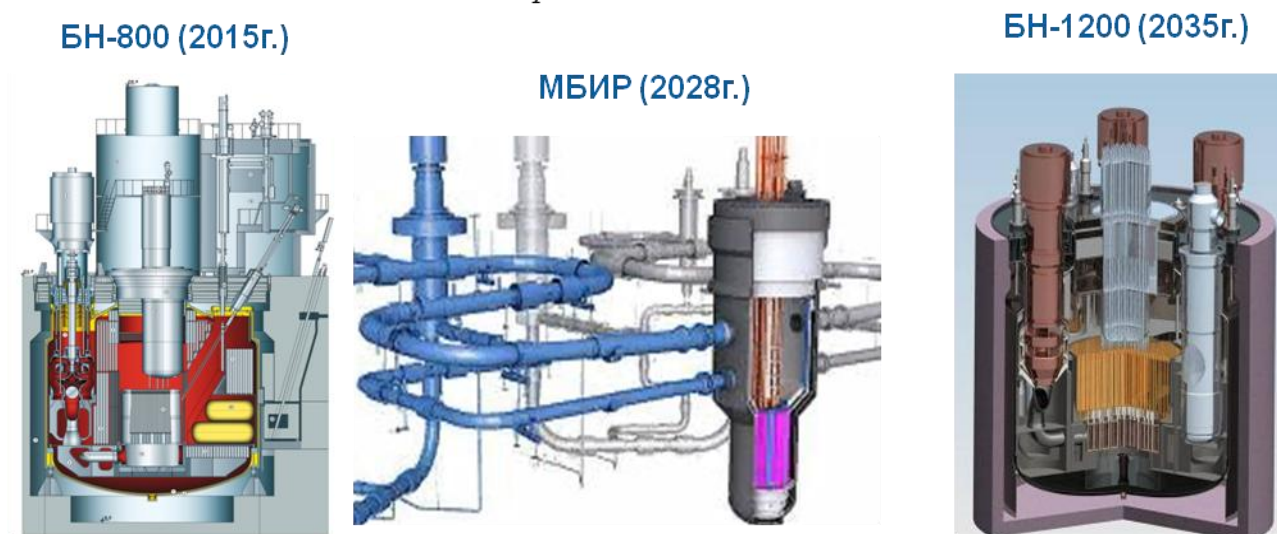


Рисунок 1.17 – Ядерные энергетические установки с быстрым спектром нейтронов, охлаждаемые щелочными жидкометаллическими теплоносителями. Проекты СССР (БР-5/10, БОР-60, БН-350, БН-600) и Российской Федерации (БН-800, МБИР, БН-1200)

Таблица 1.1 – Ядерные энергетические установки с быстрым спектром нейтронов, охлаждаемые ЦЖМТ

№	Название ЯЭУ	Страна	Мощность электрическая	Год физпуска	Теплоноситель
1	EBR-1	США	1,4 МВт	1951	натрий-калий
2	БР-5	СССР	5 МВт	1959	натрий, натрий-калий
3	<i>DFR</i>	Великобритания	14 МВт	1959	натрий
4	EBR-2	США	62 МВт	1962	натрий
5	Enrico Fermi	США	60 МВт	1963	натрий
6	<i>RAPSODIE</i>	Франция	20-40 МВт	1967	натрий
7	БОР-60	СССР	60 МВт	1969	натрий
8	<i>БР-10</i>	СССР	8 МВт	1973	натрий
9	<i>БН-350</i>	СССР	250 МВт + вода	1973	натрий
10	<i>Phenix</i>	Франция	250 МВт	1973	натрий
11	<i>PFR</i>	Великобритания	250 МВт	1974	натрий
12	JOYO (длительная реконструкция с возможным запуском)	Япония	140 МВт	1977	натрий
13	KNK-II	Германия	20 МВт	1978	натрий
14	БН-600	СССР	600 МВт	1980	натрий
15	FFTF	США	400 МВт	1980	натрий
16	ИБР-2	СССР	2 МВт	1984	натрий
17	SNR-300	Германия	300 МВт	1985	натрий
18	FBTR	Индия	13 МВт	1985	натрий
19	Superphenix	Франция	1200 МВт	1986	натрий
20	<i>MONJU</i>	Япония	250 МВт	1995	натрий

№	Название ЯЭУ	Страна	Мощность электрическая	Год физпуска	Теплоноситель
21	CEFR	Китай	25 МВт	2011	натрий
22	БН-800	Россия	880 МВт	2014	натрий
Полужирным шрифтом выделены РУ, выведенные из эксплуатации или реконструированные, <i>курсивом</i> – находящиеся на стадии окончательного останова или одном из этапов вывода из эксплуатации.					

Выводы по главе 1

1. За годы эксплуатации ИР БР-10 (1959–2002 гг.) накоплено 18–19 м³ отработавшего ЩЖМТ (натрий, сплавы натрий-калий и натрий-калий с примесью ртути), 18 штук, заполненных натрием отработавших холодных ловушек оксидов первого и второго контуров.
2. Существует ряд технологий для переработки радиоактивного ЩЖМТ. Наиболее проработанными являются:
 - технология НОАН, включающая перевод натрия в раствор щелочи с последующим прямым цементным отверждением, либо с проведением предварительной нейтрализации щелочного раствора кислотой с последующим выделением солей натрия (выпариванием), их осушкой и прессованием (Франция).
 - способ твердофазного окисления ЩЖМТ, основанный на взаимодействии щелочного металла (натрий, натрий-калий) со шлаком медеплавильного производства с образованием минералоподобного продукта (Россия, АО «ГНЦ РФ–ФЭИ»).
3. В качестве альтернативы для очистки оборудования от недренируемых остатков ЩЖМТ водными способами предложен способ перевода оборудования с недренируемыми остатками ЩЖМТ в пожаровзрывобезопасное состояние путем окисления щелочного металла газовой смесью-реагентом (закись азота и углекислый газ).

Глава 2. Обращение с отработавшим ЩЖМТ, загрязненным ртутью

2.1 История образования РАО натрий-калий-ртуть и методы его переработки

Ртуть в щелочном теплоносителе ИР БР-10 появилась в результате модернизации БР-2 в БР-5 с последующей заменой ртутного теплоносителя на натрий-калиевый (рис. 2.1), а затем неудачным экспериментом с испытанием парогенератора с ртутным подслоем. При модернизации БР-5 в БР-10 натрий-калий, загрязненный ртутью, был слит в баки длительного хранения БДХ-1 и БДХ-2 [1].

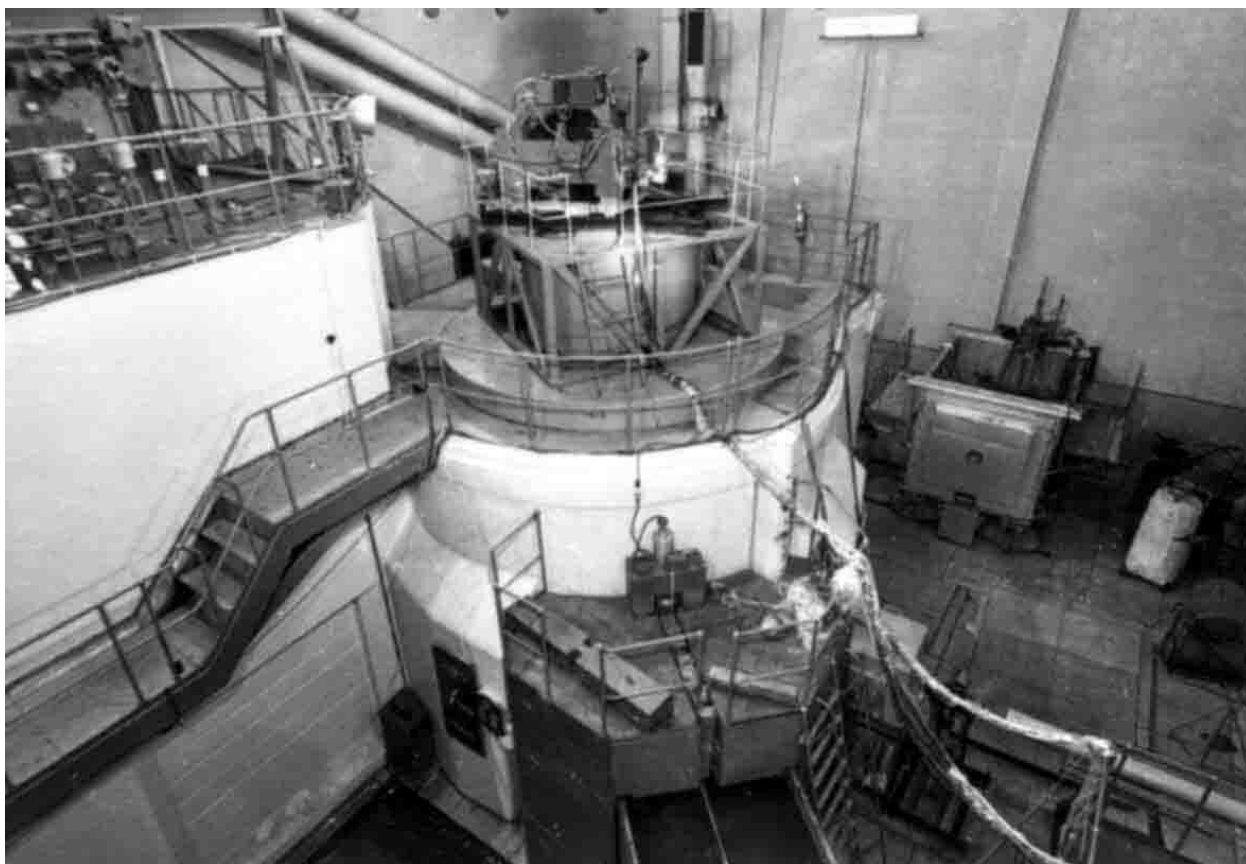


Рисунок 2.1 – Зал реактора БР-2

Предварительные исследования содержимого этих баков показали, что ртуть присутствует в виде как свободного металла на дне баков, так и в виде

амальгамы натрий-калия. Из-за высоких дозовых нагрузок и сложной конструкции баков длительного хранения отбор представительных проб невозможен.

Стоит отметить, что отход натрий-калий-ртуть не является уникальным и имеющимся только на ИР БР-10. В США, Англии и других странах в ряде проектов АЭС с быстрыми реакторами с натриевым теплоносителем для повышения термодинамического КПД, значительного снижения металлоемкости оборудования и улучшения технико-экономических показателей АЭС предлагалось применение ртутно-парового бинарного цикла, т. е. с заменой промежуточного натриевого контура ртутным [25]. Факт смешения щелочного теплоносителя с ртутью был зафиксирован на быстром реакторе PFR (Даунри, Шотландия) [18].

В период с 1947 по 1950 г в США эксплуатировалась установка для производства пара под названием «Жени». В составе «Жени» использовался парогенератор с естественной циркуляцией. Его отличительной особенностью являлась концентрическая конструкция труб. Трубы с двойными стенками были выбраны во избежание потенциально возможного взаимодействия между натрий-калием и водой. Для заполнения кольцевого пространства между трубками парогенератора применялась ртуть. Известно, что в ртутном контуре теплосиловых установок с бинарным циклом наблюдалось частичное растворение материала стенок ртутью [25], [26]. Способов иммобилизации РАО натрий-калий-ртуть в иностранных источниках не описано.

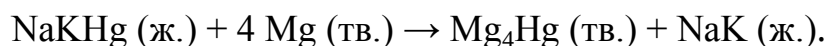
Наличие РАО натрий-калий-ртуть на ИР БР-10 в отсутствии способов его иммобилизации препятствует реализации мероприятий по выводу из эксплуатации данного объекта, несмотря на сравнительно малый объем натрий-калий-ртути (9 м^3). Соответственно для ИР БР-10 переработка натрий-калий-ртути является одной из первоочередных задач.

Проводились лабораторные исследования применения способа термической отгонки ртути из сплава натрий-калий-ртуть для переработки

РАО натрий-калий-ртуть. Данный способ показал низкую эффективность (не более 30 %) – ртуть отгонялась в газовую фазу в виде амальгамы с натрием (предположительно Na_2Hg) [18].

В 2001 году на ИР БР-10 был осуществлен вариант модернизации способа твердофазного окисления сплава натрий-калий-ртуть на установках МИНЕРАЛ-2 и МЕНЕРАЛ-3. Удержание ртути и цезия-137 в объеме конечного продукта осуществлялось посредством добавления к шлаку медеплавильного производства гранулированного алюминия (диаметр гранул 1 см). Засыпка гранул алюминия размещалась в шлаковом контейнере поверх необходимого количества шлака. После разрыва разделяющей мембраны полученная смесь сбрасывалась в реакционный контейнер со сплавом натрий-калий-ртуть (46–47 % натрий, 46–47 % калий, 7,5 % ртуть). Концентрация ртути в пробах гранул алюминия составляла от 0,35 до 5,9 %; в продукте ТФО – от 0,0042 до 0,37 %. Однако сорбционная связь алюминий-ртуть крайне нестабильна. Наблюдалось охрупчивание гранул алюминия из-за разрушения ртутью их оксидных пленок. От данного подхода в дальнейшем отказались [17].

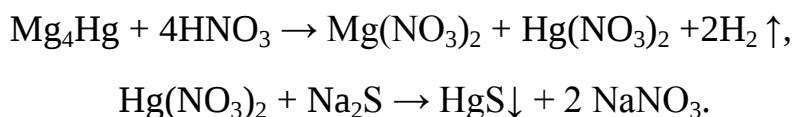
Высокую эффективность показал способ жидкометаллической хроматографии. В качестве сорбента использовался металлический магний [18]. Процесс очистки сплава от ртути протекал при температуре 360–380 °С путем прокачки натрий-калий-ртути через магниевый фильтр:



Степень очистки сплава от ртути достигала 96–98 %. Однако магниевая засыпка, сорбирующая ртуть, и недрейнируемая эвтектика натрий-калий оказались еще более химически активным и пожароопасным отходом, чем исходный интерметаллид. Также интерметаллид сохраняет реакционную способность взаимодействия с водой, что требует специальных условий хранения и утилизации.

Был проведен ряд экспериментальных работ по обезвреживанию отработавшего картриджа путем заливки его содержимого жидким свинцом для предотвращения возможного выхода паров ртути с последующим замораживанием до температуры окружающей среды. Способ заливки картриджа свинцом оказался малотехнологичным из-за высокой температуры свинца (320–400 °С). Поэтому было предложено заполнять картриджи эвтектическим сплавом свинец-висмут. Однако данный подход требует больших объемов эвтектики [18].

В дальнейших исследованиях было показано, что насыщенный ртутью магниевый сорбент можно безопасно утилизировать, выделив из него ртуть в виде нерастворимого твердого осадка, состоящего из киновари HgS (природный минерал):



Киноварь нерастворима в воде, что делает возможным ее выделение из раствора. Лабораторные исследования подтвердили возможность полного выделения киновари после декантирования маточного раствора. Однако при оценке масштабирования данного метода на необходимые для переработки натрий-калий-ртути объемы, выяснилось, что количество образующихся ЖРО от растворения азотной кислотой загрязненных ртутью магниевых фильтров многократно превысит количество интерметаллида (не менее чем в 20–25 раз). Кроме того, в процессе переработки неизбежно выделение водорода из-за взаимодействия остатков сплава натрий-калий и интерметаллида натрий-калий-ртуть с водным раствором азотной кислоты (5 %-й раствор). По этим причинам было принято решение о поиске альтернативного способа выделения ртути [21].

До 2020 года критерии приемлемости к захоронению определялись РБ-023-02, в соответствии с которым к захоронению не допускались компаунды с РАО, содержащие токсичные вещества. Согласно

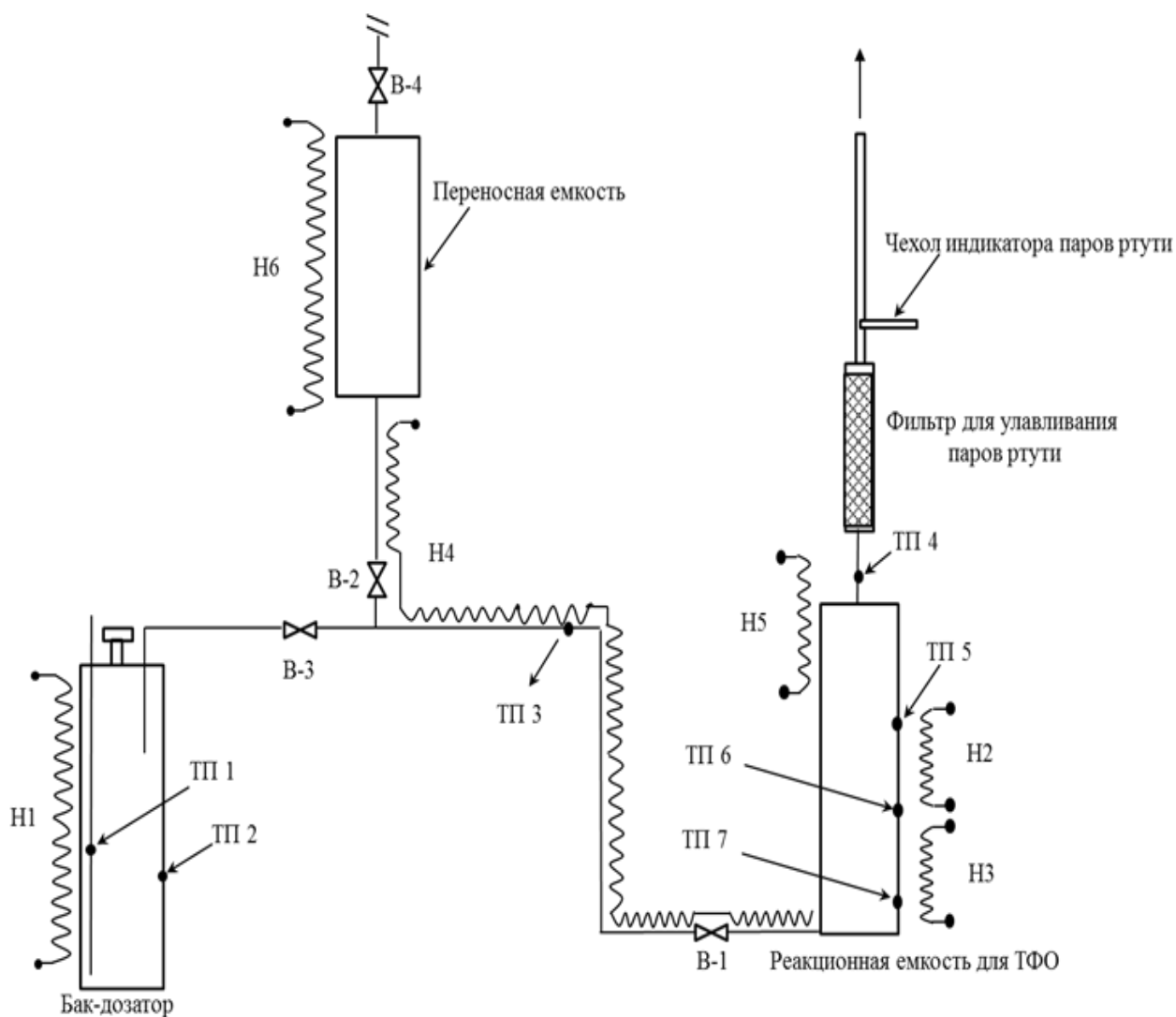
действующему на сегодняшний день руководящему документу РБ-155-20 (в совокупности с приказом Минприроды РФ № 536) к длительному хранению допускаются упаковки отвержденных РАО с контролируемым содержанием токсичных веществ, в том числе и ртути [27], [28].

Для понижения класса токсичности упаковок отвержденных РАО с переработанным технологией твердофазного окисления сплавом NaK₂Hg было проведено экспериментальное исследование применения сорбционного захвата паров ртути при проведении пирохимического твердофазного окисления щелочного металла. В качестве сорбционного фильтра предложен пиролюзит. Пиролюзит производится в РФ в промышленных объемах. Технологически использование пиролюзитового фильтра дополняет стенд МИНЕРАЛ, в основу работы которого заложен метод твердофазного окисления щелочного металла.

Для отработки сорбционного метода на ИР БР-10 был смонтирован малогабаритный исследовательский стенд (рис. 2.2). Интерметаллид приготавливался в лабораторных условиях из нерадиоактивной эвтектики NaK и ртути (содержание ртути в сплаве 6,8 %). Пиролюзитовый фильтр расположили над реакционной емкостью и провели процесс твердофазного окисления. В результате получили минералоподобный продукт переработки NaK. Индикаторы паров ртути показали отсутствие паров ртути в защитном инертном газе. В результате был получен шлакоподобный компаунд переработки натрий-калий. Массовая концентрация ртути в образцах пиролюзита составила в среднем 76 %. [21].

Далее была произведена модернизация модуля МАГМА-ТФО, включая установку пиролюзитового фильтра над реакционной емкостью, облицовку помещения железом, автономную вентиляцию через сорбционные воздушные фильтры, установку газоанализатора паров ртути в атмосфере. Накопленный на ИР БР-10 радиоактивный сплав натрий-калий-ртуть перерабатывался партиями по 35–40 литров. Из каждой партии отбирали емкость с продуктом ТФО натрий-калий-ртути, фрагментировали и

передавали образцы на анализ. Аналогичные манипуляции производили с сорбционным фильтром. Образцы пиролюзита (верхней части и середины) передавали на анализ.



В-1, В-2, В-3, В-4 – вентили; Н1–Н6 – нагреватели;
ТП1–ТП7 – термопары

Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для отработки технологии сорбционной очистки сплава NaK-Hg от ртути

2.2 Определение структуры комплекса пиролюзит-ртуть и содержания ртути в сорбенте и продукте иммобилизации

Для определения состава пиролюзитового зерна и установления механизма взаимодействия пиролюзита с парами ртути образцы отработавшего пиролюзита (засыпка сорбционного фильтра) применялся метод сканирующей электронной микроскопии с применением микрорентгеноспектрального анализа. Определение общего содержания ртути в пиролюзите и продукте ТФО проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

2.2.1 Определение структуры комплекса пиролюзит-ртуть

Морфология и состав образцов отработавшего пиролюзита исследовались методом сканирующей электронной микроскопии с применением микрорентгеноспектрального анализа. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе SEM4000 с полевой эмиссионной электронной пушкой Шоттки (рис. 2.3), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDS, детектором вторичных электронов ETD (Эверхарта – Торнли) и выдвижным детектором обратно отраженных электронов BSE.

Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр предназначен для проведения микрорентгеноспектральных исследований и позволяет определять качественный и количественный состав элементов в микрообъемах вещества локальностью до 1 мкм.



Рисунок 2.3 – Общий вид сканирующего электронного микроскопа SEM4000

Полученные результаты обрабатываются с помощью программного обеспечения AZtecOne. Результаты распределения элементов по сечениям исследуемых образцов получают с помощью методики линейного сканирования.

Для анализа отбирали гранулу отработавшего пиролюзита и определяли ее состав. На рисунках 2.4–2.7 представлены снимки гранул (1–4) пиролюзита, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Участок 1 представляет собой весь снимок гранулы, фрагменты 2–7 – это точечные участки гранулы. Составы участков приведены в таблицах 2.1–2.4.

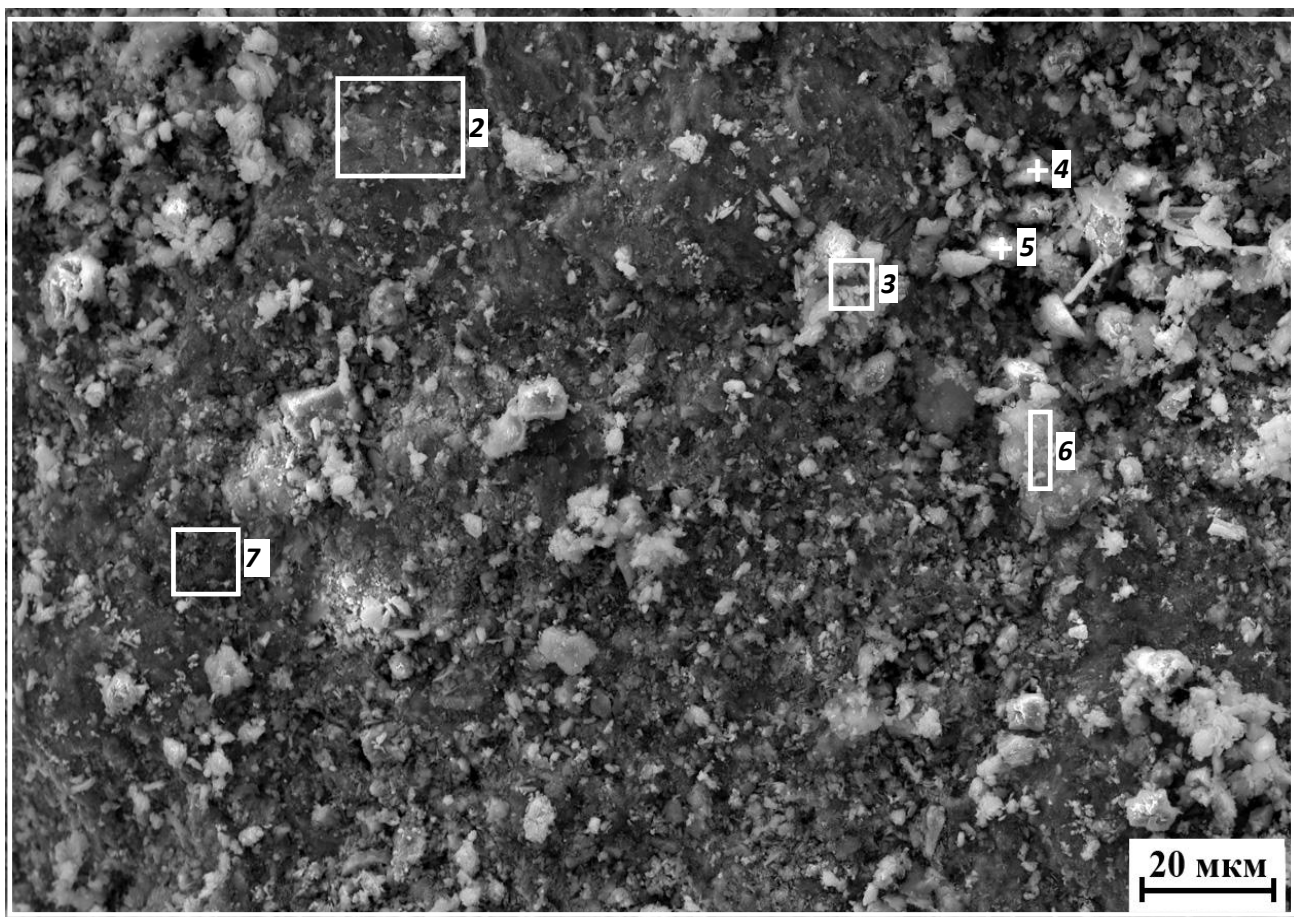


Рисунок 2.4 – Фрагмент поверхности частицы № 1 порошка (левый, середина) с выделенными участками локального микроанализа, увеличение в 650 раз

Таблица 2.1 - Состав участков, выделенных на рисунке 2.4

Элемент	участок 1, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 2, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 3, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 4, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 5, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 6, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>	участок 7, <u>% мас.</u> <u>% ат.</u>
O	<u>35,4</u> 61,4	<u>29,9</u> 57,4	<u>37,5</u> 61,6	<u>30,7</u> 57,8	<u>34,2</u> 52,6	<u>42,7</u> 64,0	<u>36,0</u> 60,4
Na	<u>0,24</u> 0,29	—	<u>0,44</u> 0,50	—	—	<u>0,27</u> 0,29	<u>0,32</u> 0,38
Mg	<u>1,64</u> 1,87	<u>0,78</u> 0,99	<u>1,85</u> 2,00	<u>0,94</u> 1,16	<u>0,59</u> 0,59	<u>1,95</u> 1,92	<u>1,68</u> 1,85
Al	<u>3,99</u> 4,10	<u>1,16</u> 1,32	<u>5,32</u> 5,17	<u>2,91</u> 3,25	<u>8,34</u> 7,60	<u>9,11</u> 8,09	<u>6,04</u> 6,01
Si	<u>8,89</u> 8,80	<u>5,14</u> 5,63	<u>11,1</u> 10,4	<u>4,3</u> 4,6	<u>27,6</u> 24,2	<u>14,9</u> 12,7	<u>13,7</u> 13,1
S	—	—	<u>0,45</u> 0,37	—	—	—	—
K	<u>2,40</u> 1,70	<u>0,69</u> 0,54	<u>3,54</u> 2,37	<u>2,09</u> 1,61	<u>13,58</u> 8,54	<u>1,47</u> 0,90	<u>4,31</u> 2,96

Элемент	участок 1, <u>% мас.</u> % ат.	участок 2, <u>% мас.</u> % ат.	участок 3, <u>% мас.</u> % ат.	участок 4, <u>% мас.</u> % ат.	участок 5, <u>% мас.</u> % ат.	участок 6, <u>% мас.</u> % ат.	участок 7, <u>% мас.</u> % ат.
Ca	<u>0,44</u> 0,31	<u>0,20</u> 0,16	<u>0,54</u> 0,35	<u>0,38</u> 0,29	—	<u>0,38</u> 0,23	—
Fe	<u>1,59</u> 0,79	<u>0,67</u> 0,37	<u>1,16</u> 0,54	<u>1,84</u> 0,99	<u>0,82</u> 0,36	<u>2,08</u> 0,89	<u>1,40</u> 0,67
Zr	—	—	—	<u>0,58</u> 0,19	—	—	—
Ag	—	—	<u>1,49</u> 0,36	<u>1,16</u> 0,54	—	—	—
Ba	<u>1,72</u> 0,35	<u>0,72</u> 0,16	<u>1,92</u> 0,37	<u>1,68</u> 0,37	<u>1,89</u> 0,34	<u>1,66</u> 0,29	<u>2,74</u> 0,54
Hg	<u>4,73</u> 0,66	<u>1,56</u> 0,24	<u>1,53</u> 0,20	<u>0,50</u> 0,07	—	<u>1,36</u> 0,16	<u>6,99</u> 0,94

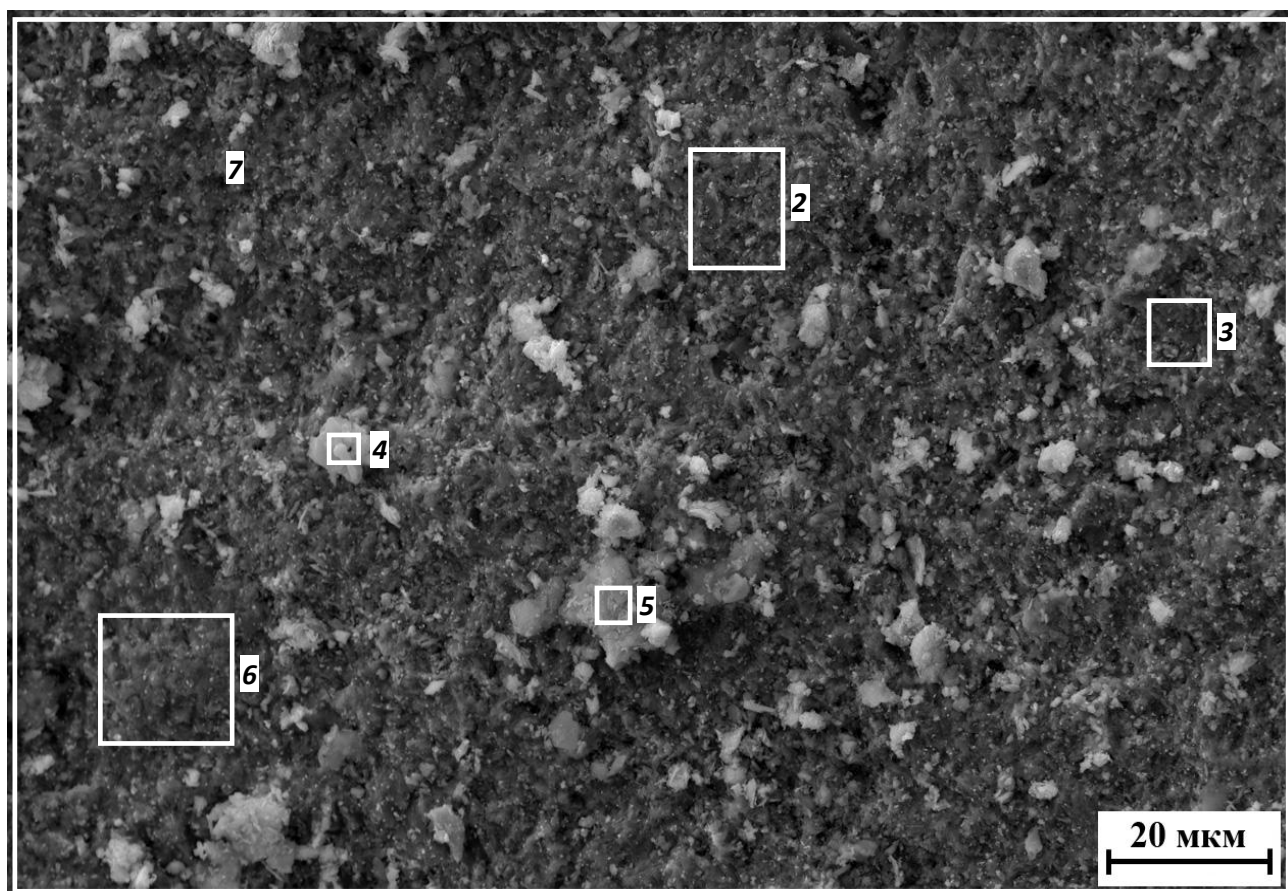


Рисунок 2.5 – Фрагмент поверхности частицы № 2 порошка (левый, середина) с выделенными участками локального микроанализа, увеличение в 800 раз

Таблица 2.2 - Состав участков, выделенных на рисунке 2.5

Элемент	участок 1, <u>% мас.</u> % ат.	участок 2, <u>% мас.</u> % ат.	участок 3, <u>% мас.</u> % ат.	участок 4, <u>% мас.</u> % ат.	участок 5, <u>% мас.</u> % ат.	участок 6, <u>% мас.</u> % ат.	участок 7, <u>% мас.</u> % ат.
O	<u>32,9</u> 63,6	<u>32,7</u> 64,8	<u>29,7</u> 61,7	<u>42,3</u> 65,3	<u>45,9</u> 65,7	<u>34,3</u> 66,9	<u>41,5</u> 64,7
Na	–	–	–	–	<u>0,23</u> 0,23	–	<u>0,18</u> 0,20
Mg	<u>0,60</u> 0,77	<u>0,34</u> 0,45	<u>0,21</u> 0,29	<u>0,77</u> 0,78	<u>5,87</u> 5,52	–	<u>3,01</u> 3,09
Al	<u>2,33</u> 2,67	<u>2,04</u> 2,39	<u>1,64</u> 2,01	<u>5,92</u> 5,42	<u>7,32</u> 6,21	<u>0,83</u> 0,96	<u>7,16</u> 6,62
Si	<u>3,86</u> 4,25	<u>1,41</u> 1,59	<u>1,50</u> 1,78	<u>14,8</u> 13,0	<u>15,8</u> 12,9	<u>1,06</u> 1,17	<u>10,7</u> 9,47
S	–	–	–	–	<u>0,21</u> 0,15	–	–
K	<u>0,73</u> 0,58	<u>0,19</u> 0,16	<u>0,19</u> 0,16	<u>4,50</u> 2,84	<u>3,17</u> 1,85	<u>0,26</u> 0,20	<u>0,93</u> 0,60
Ca	<u>0,18</u> 0,14	<u>0,17</u> 0,13	<u>0,15</u> 0,12	–	<u>0,38</u> 0,21	<u>0,19</u> 0,15	<u>0,40</u> 0,25
Mn	<u>41,1</u> 23,1	<u>43,1</u> 24,9	<u>46,3</u> 28,0	<u>24,1</u> 10,8	<u>12,1</u> 5,05	<u>46,9</u> 26,6	<u>28,3</u> 12,85
Fe	<u>2,08</u> 1,15	<u>2,49</u> 1,41	<u>2,60</u> 1,55	<u>1,33</u> 0,59	<u>2,74</u> 1,12	<u>0,58</u> 0,33	<u>2,29</u> 1,02
Zr	<u>1,49</u> 0,51	<u>1,55</u> 0,54	<u>1,28</u> 0,47	<u>1,89</u> 0,51	<u>1,66</u> 0,42	<u>1,66</u> 0,57	<u>2,10</u> 0,58
Ba	<u>13,40</u> 3,01	<u>15,00</u> 3,46	<u>16,40</u> 3,97	<u>4,40</u> 0,79	<u>3,16</u> 0,53	<u>13,00</u> 2,95	<u>3,55</u> 0,65
Hg	<u>1,29</u> 0,20	<u>0,99</u> 0,16	–	–	<u>1,42</u> 0,16	<u>1,12</u> 0,17	–

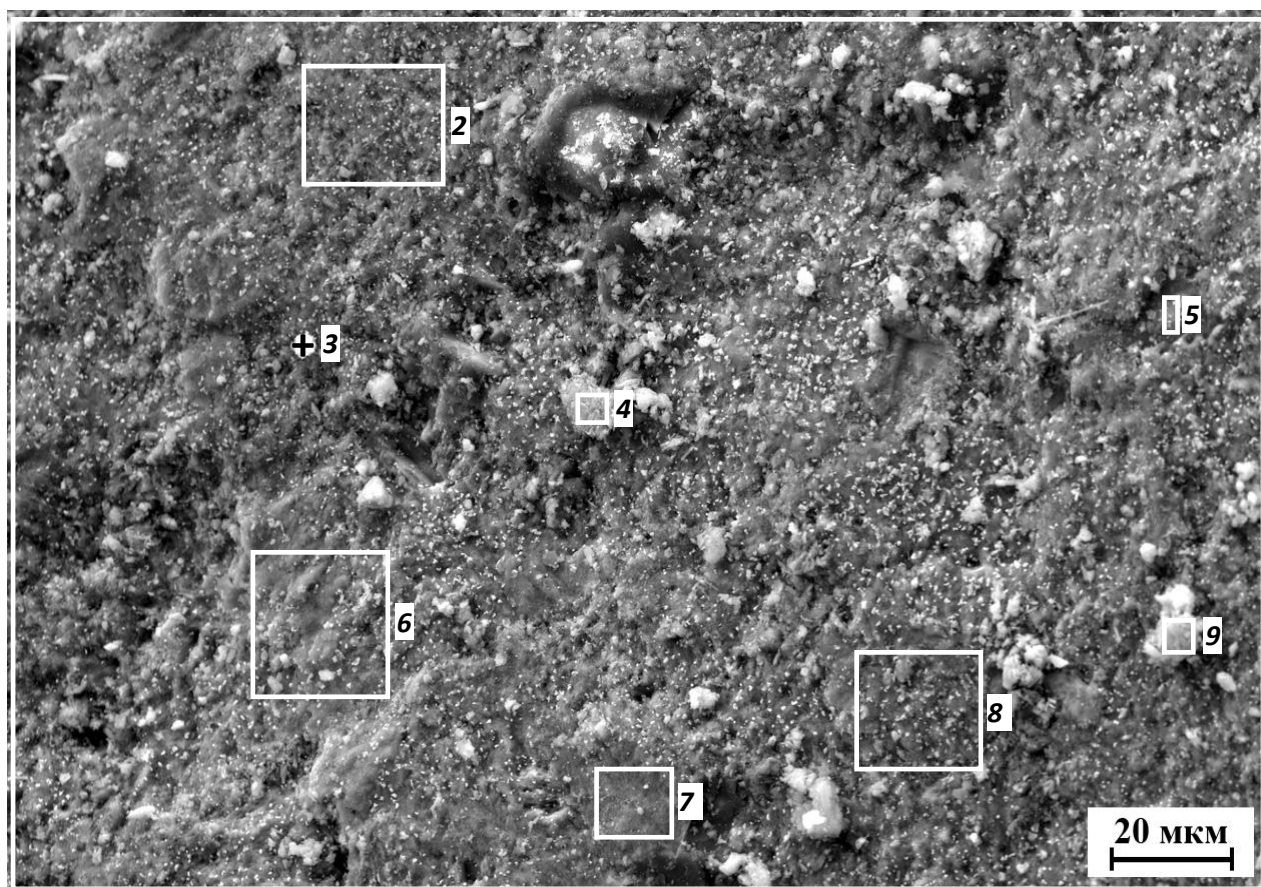


Рисунок 2.6 – Фрагмент поверхности частицы 3 порошка (правый, середина) с выделенными участками локального микроанализа, увеличение в 600 раз

Таблица 2.3 – Состав участков, выделенных на рисунке 2.6

Участок	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Zr	Ba	Hg	In	Sr
	Концентрация элементов, мас. %													
	Концентрация элементов, ат. %													
1	<u>38,0</u> 66,7	<u>0,4</u> 0,5	<u>0,8</u> 1,0	<u>2,2</u> 2,3	<u>4,5</u> 4,5	<u>2,9</u> 2,0	<u>0,3</u> 0,2	<u>39,9</u> 20,4	<u>1,0</u> 0,5	<u>1,7</u> 0,5	<u>1,9</u> 0,4	<u>6,3</u> 0,9	–	–
2	<u>37,9</u> 68,0	<u>0,6</u> 0,7	<u>0,8</u> 0,9	<u>1,0</u> 1,0	<u>0,8</u> 0,8	<u>2,8</u> 2,0	<u>0,4</u> 0,3	<u>46,2</u> 24,2	<u>0,8</u> 0,4	<u>1,7</u> 0,5	<u>1,5</u> 0,3	<u>5,8</u> 0,8	–	–
3	<u>42,4</u> 69,9	–	<u>1,0</u> 1,1	<u>1,4</u> 1,4	<u>0,8</u> 1,6	<u>3,9</u> 2,6	–	<u>46,2</u> 22,2	<u>0,6</u> 0,3	<u>2,8</u> 0,8	–	–	–	–
4	<u>48,6</u> 69,6	<u>0,4</u> 0,4	<u>2,5</u> 2,4	<u>7,6</u> 6,4	<u>12,5</u> 10,2	<u>1,9</u> 1,1	<u>0,4</u> 0,2	<u>19,9</u> 8,3	<u>1,1</u> 0,4	<u>1,9</u> 0,5	<u>0,8</u> 0,1	<u>2,3</u> 0,2	<u>0,2</u> 0,1	–
5	<u>47,2</u> 63,9	<u>0,2</u> 0,2	<u>0,1</u> 0,1	<u>9,0</u> 7,3	<u>27,1</u> 20,9	<u>11,0</u> 6,1	–	<u>2,5</u> 1,0	–	<u>1,4</u> 0,3	<u>0,7</u> 0,1	–	<u>0,7</u> 0,1	–
6	<u>39,8</u> 70,4	<u>0,5</u> 0,6	<u>0,8</u> 0,9	<u>0,9</u> 1,0	<u>1,4</u> 1,4	<u>2,2</u> 1,6	<u>0,5</u> 0,4	<u>41,1</u> 21,2	<u>0,8</u> 0,4	<u>1,9</u> 0,6	<u>1,6</u> 0,3	<u>8,60</u> 1,2	–	–

Участок	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Zr	Ba	Hg	In	Sr
	Концентрация элементов, мас. %													
	Концентрация элементов, ат. %													
7	<u>37,7</u>	<u>0,5</u>	<u>0,3</u>	<u>0,7</u>	<u>0,6</u>	<u>1,6</u>	<u>0,6</u>	<u>45,3</u>	<u>1,2</u>	<u>1,7</u>	<u>5,5</u>	<u>3,5</u>	–	<u>0,9</u>
	68,8	0,7	0,4	0,8	0,6	1,2	0,4	24,1	0,6	0,5	1,2	0,5	–	0,3
8	<u>36,2</u>	<u>0,4</u>	<u>0,7</u>	<u>1,3</u>	<u>1,9</u>	<u>2,5</u>	<u>0,4</u>	<u>43,9</u>	<u>0,9</u>	<u>1,7</u>	<u>1,6</u>	<u>8,43</u>	–	–
	66,8	0,5	1,0	1,4	2,0	1,9	0,3	23,6	0,5	0,6	0,3	1,2	–	–
9	<u>48,69</u>	<u>0,27</u>	<u>2,8</u>	<u>7,2</u>	<u>17,1</u>	<u>1,7</u>	<u>0,9</u>	<u>16,9</u>	<u>0,7</u>	<u>2,4</u>	<u>1,3</u>	–	–	–
	68,1	0,3	2,6	6,0	13,6	1,0	0,5	6,9	0,3	0,6	0,2	–	–	–

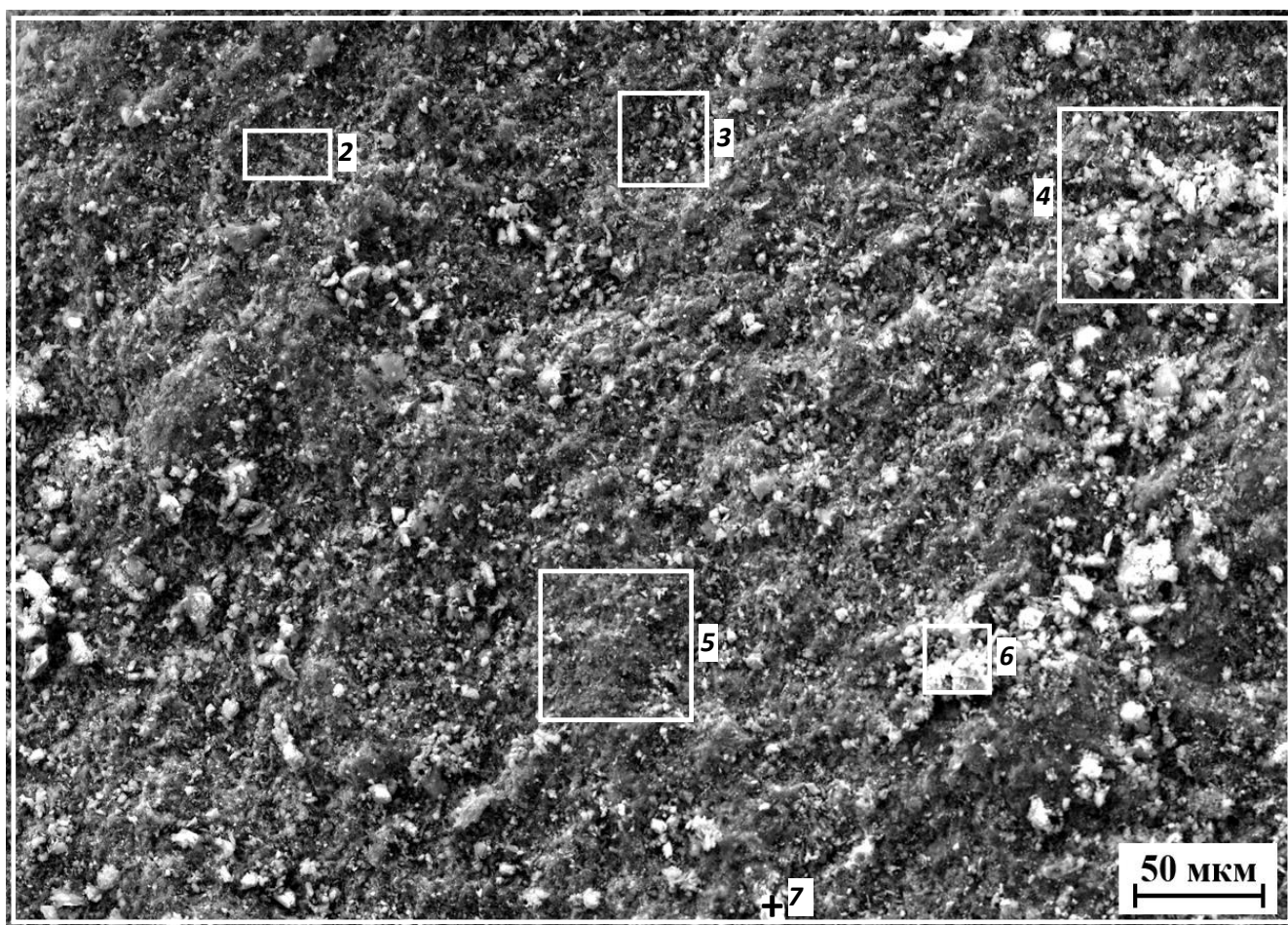


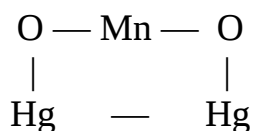
Рисунок 2.7 – Фрагмент поверхности частицы 4 порошка (правый, середина) с выделенными участками локального микроанализа, увеличение в 250 раз

Таблица 2.4 – Состав участков, выделенных на рисунке 2.7

Элемент	участок 1, <u>% мас.</u> % ат.	участок 2, <u>% мас.</u> % ат.	участок 3, <u>% мас.</u> % ат.	участок 4, <u>% мас.</u> % ат.	участок 5, <u>% мас.</u> % ат.	участок 6, <u>% мас.</u> % ат.	участок 7, <u>% мас.</u> % ат.
O	<u>39,5</u> 61,7	<u>38,3</u> 59,6	<u>40,1</u> 61,2	<u>38,2</u> 60,3	<u>39,4</u> 62,2	<u>38,8</u> 62,0	<u>30,0</u> 61,1
Na	–	<u>0,19</u> 0,20	<u>0,40</u> 0,42	<u>0,30</u> 0,33	–	<u>0,28</u> 0,31	–
Mg	<u>2,80</u> 2,89	<u>3,19</u> 3,26	<u>2,51</u> 2,52	<u>2,15</u> 2,23	<u>2,97</u> 3,09	<u>1,42</u> 1,49	–
Al	<u>5,51</u> 5,11	<u>5,98</u> 5,52	<u>6,06</u> 5,49	<u>6,20</u> 5,79	<u>4,88</u> 4,57	<u>5,62</u> 5,32	<u>0,77</u> 0,93
Si	<u>13,80</u> 12,30	<u>16,0</u> 14,2	<u>16,30</u> 14,20	<u>14,70</u> 13,20	<u>12,40</u> 11,20	<u>13,40</u> 12,20	<u>0,55</u> 0,64
K	<u>5,42</u> 3,47	<u>6,74</u> 4,29	<u>7,47</u> 4,67	<u>5,43</u> 3,50	<u>5,52</u> 3,57	<u>4,94</u> 3,22	<u>1,84</u> 1,20
Ca	<u>0,36</u> 0,23	–	–	<u>0,60</u> 0,38	–	<u>0,50</u> 0,32	<u>0,13</u> 0,32
Mn	<u>28,60</u> 13,00	<u>25,80</u> 11,70	<u>22,90</u> 10,20	<u>28,00</u> 12,90	<u>30,70</u> 14,10	<u>29,20</u> 13,60	<u>54,50</u> 32,30
Fe	<u>1,48</u> 0,66	<u>1,33</u> 0,59	<u>1,26</u> 0,55	<u>1,66</u> 0,75	<u>1,27</u> 0,57	<u>1,42</u> 0,65	–
Zr	<u>1,54</u> 0,42	<u>1,72</u> 0,47	<u>1,73</u> 0,46	<u>1,39</u> 0,38	<u>1,53</u> 0,42	<u>1,50</u> 0,42	<u>1,78</u> 0,64
Ba	<u>1,08</u> 0,20	<u>0,74</u> 0,13	<u>1,12</u> 0,20	<u>1,17</u> 0,21	<u>1,27</u> 0,23	<u>2,90</u> 0,54	<u>9,96</u> 2,36
Ti	–	–	–	<u>0,17</u> 0,09	–	–	–
Zn	–	–	<u>0,19</u> 0,07	–	–	–	–

Из полученных данных видно, что состав пиролюзита помимо марганца в значимом количестве входят: кремний, алюминий, цинк и железо. Содержание кислорода в грануле пиролюзита достаточно велико – до 70 ат. % (39,75 % мас.). Столь высокое содержание кислорода обеспечивает образование химической связи с ртутью.

Рентгенографический анализ показал, что система пиролюзит-ртуть является аморфным телом. Следовательно, механизм взаимодействия ртути и пиролюзита – химическая сорбция. Формулу сорбционного комплекса можно записать как Hg_2MnO_2 :



Значения содержания сорбированной ртути в грануле пиролюзита (верхняя часть и середина фильтра) находятся в диапазоне 0,16–1,24 % ат. (1,42–8,43 % мас.).

Для определения температуры десорбции были отобраны пробы отработавшего пиролюзита и помещены в автоклав с постоянной прокачкой воздуха через камеру. Воздух из камеры подавался на газоанализатор паров ртути. В ходе экспериментов была установлена температура десорбции ртути из отработавшего пиролюзита, которая составила (450 ± 10) °С. Что говорит об устойчивости сорбционного комплекса при нормальных условиях.

2.2.2 Определение общего содержания ртути в пиролюзите и продукте ТФО натрий-калий-ртуть

Из каждой партии перерабатываемого сплава натрий-калий-ртуть отбирали емкость с продуктом ТФО, фрагментировали и определяли содержание ртути. Аналогичные манипуляции производили с сорбционным фильтром. В образцах пиролюзита (верхней части и середины) определяли содержание ртути. Определение общего содержания ртути в пиролюзите и продукте ТФО проводилось методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой. Общий вид атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой представлен на рисунке 2.8.

Атомно-эмиссионная спектromетрия с индуктивно-связанной плазмой представляет собой метод атомно-эмиссионной спектromетрии, в котором в

качестве атомизатора (источника возбуждения атомов) используется индуктивно-связанная плазма.



Рисунок 2.8 – Общий вид атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 8000

Данный метод применяют для идентификации и количественного определения элементов. Определение элементов в испытуемом образце методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проводят, измеряя интенсивность испускаемого излучения возбужденных атомов при определенных длинах волн.

Для выбора рабочей длины волны произвели определение коэффициента корреляции для стандартных растворов ртути (рис. 2.9). Наилучший результат был получен на длине волны 184,886 нм, $K_{\text{кор.}} = 0,999999$. Также наибольшая четкость пика ртути была получена при длине волны 184 нм (рис. 2.10).

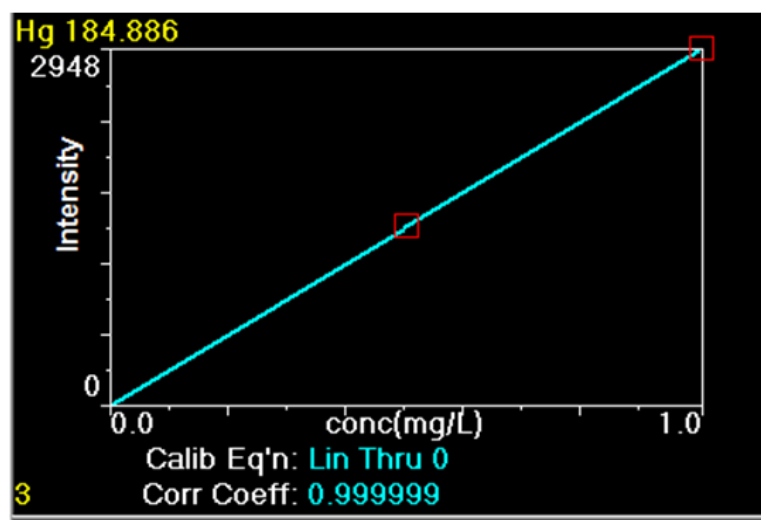
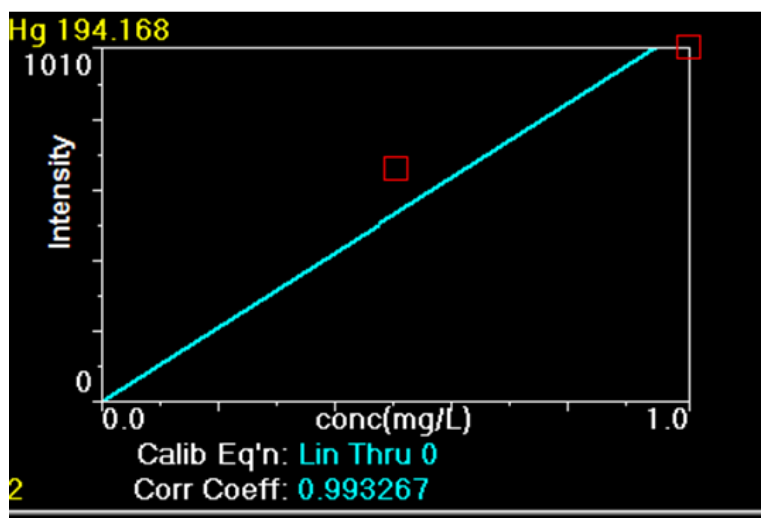
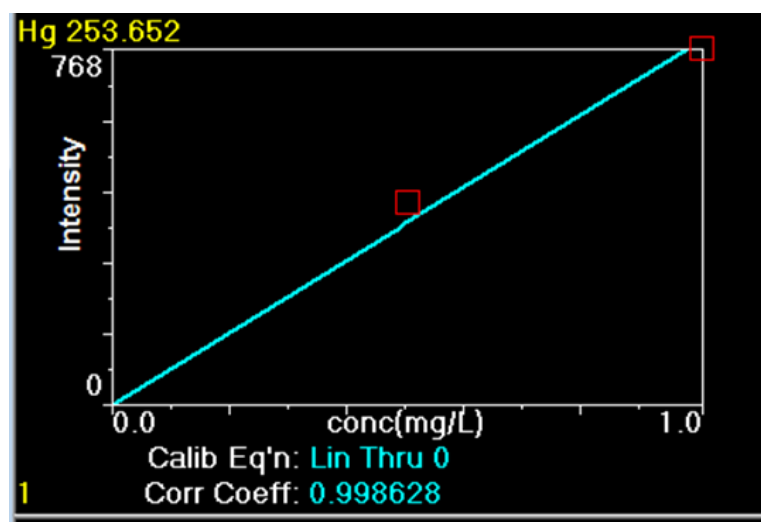


Рисунок 2.9 – Определение рабочей длины волны, коэффициенты корреляции

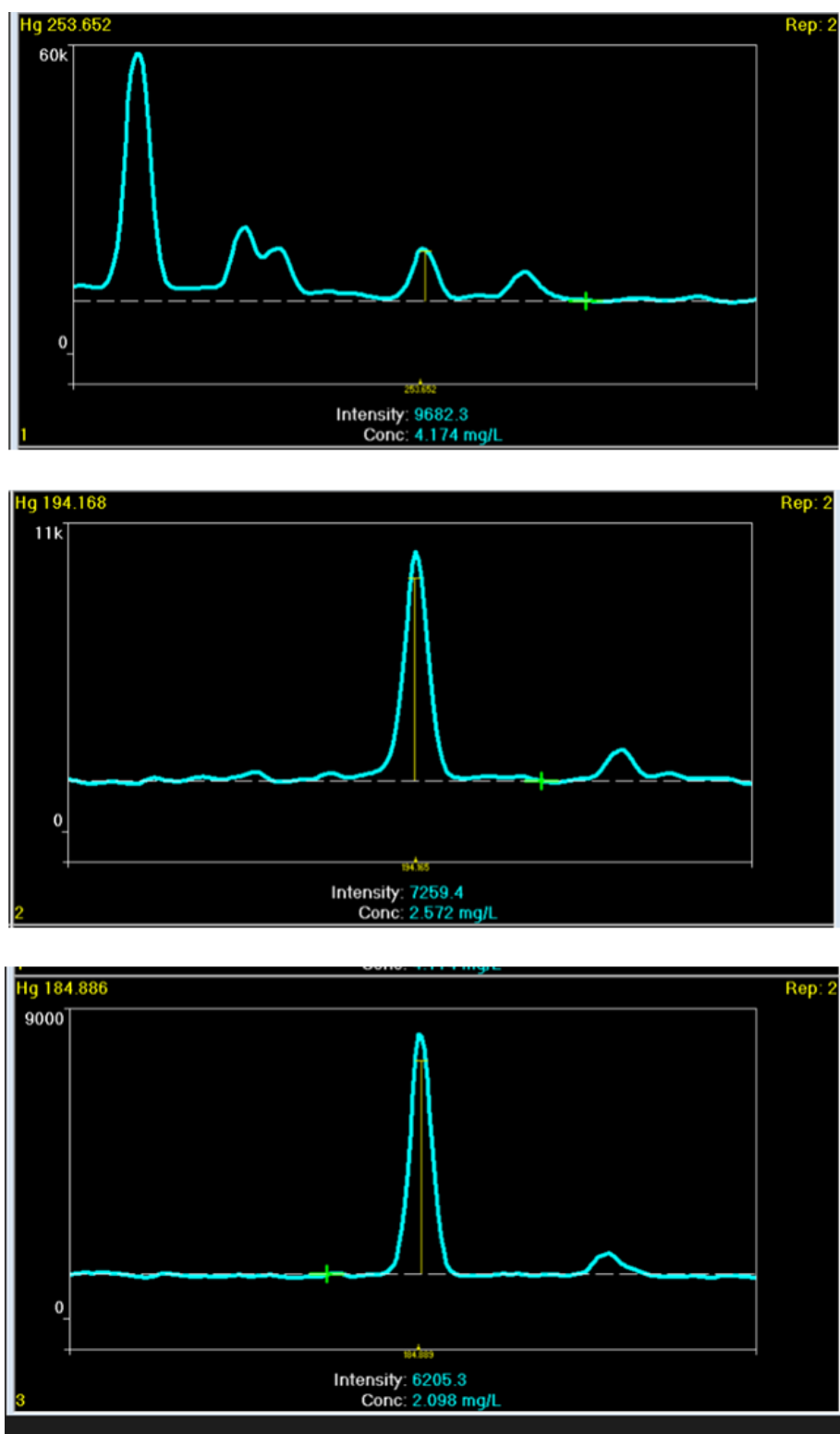


Рисунок 2.10 – Пики ртути при разных длинах волн (253,652 нм; 194,168 нм; 184,886 нм)

Спектры ртути в пробах образцов продукта ТФО и пиролюзита представлены на рисунке 2.11. Результаты определения содержания ртути в продукте ТФО натрий-калий-ртути и пиролюзите представлены в таблице 2.5.

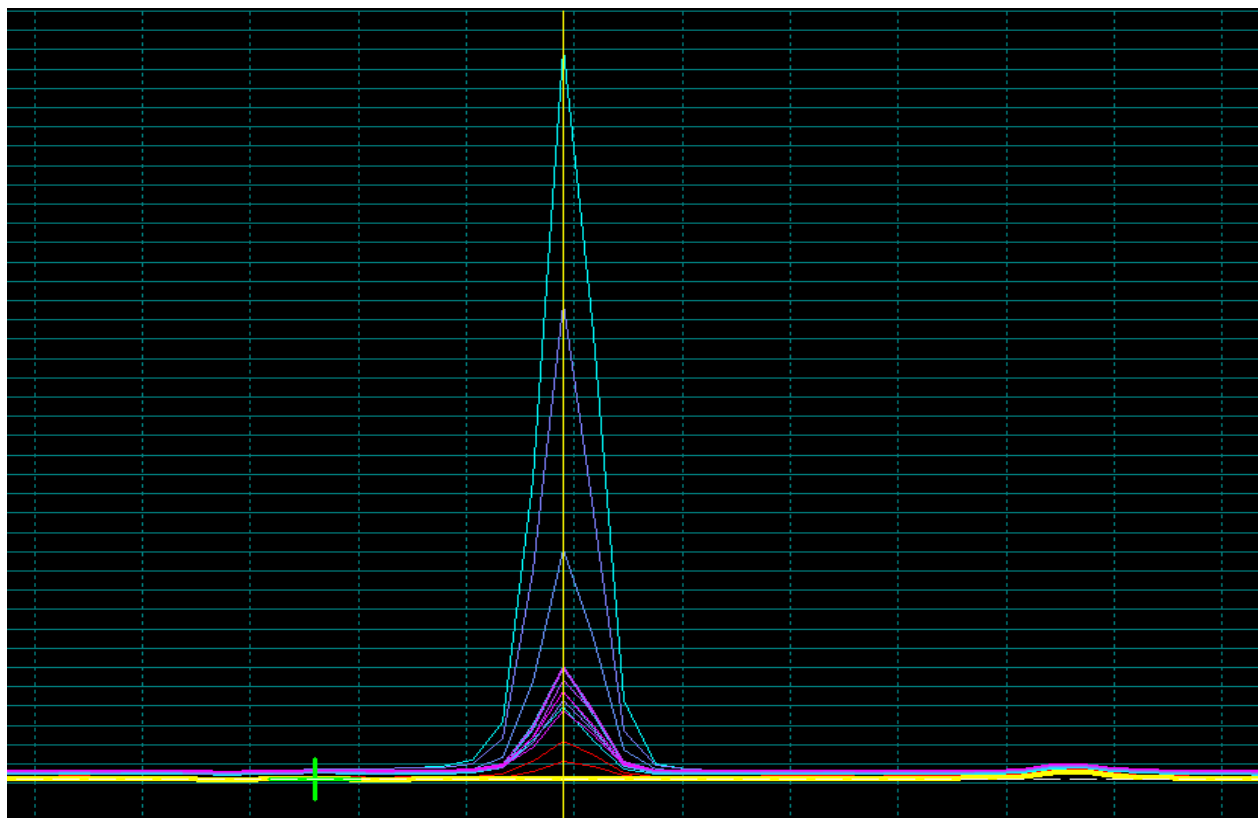


Рисунок 2.11 – Спектры ртути линия в пробах образцов продукта ТФО и пиролизита

В соответствии с Приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» был произведен расчет степени опасности продукта ТФО натрий-калий-ртути для окружающей среды (К) [28]. Максимальное значение К для продукта ТФО натрий-калий-ртути составило 1,4, что соответствует V классу опасности (приложение 1 к приказу Минздрава № 536). В соответствии с РБ-155-20 к захоронению допускаются компаунды V класса токсической опасности.

Проведенные исследования доказали эффективность применения пиролизитового фильтра в составе стенда МАГМА-ТФО. Технологически стенд претерпел минимальные изменения – в газовый контур над реакционной емкостью был врезан сорбционный фильтр. Режимы работы стенда, системы контроля параметров процесса (датчики температуры,

давления, уровня), схемы монтажа и демонтажа реакционной емкости остались прежними.

Таблица 2.5 – Содержания ртути в образцах продуктов ТФО натрий-калий-ртути и пиролюзита из сорбционных фильтров

Номер партии	Усредненное содержание ртути в пиролюзите (в фильтре), % мас.		Усредненное содержание ртути в продукте ТФО натрий-калий-ртути, % мас.				
	верхняя часть	середина	проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5
1	$4,7 \cdot 10^{-3}$	39,3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	30,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
3	$6,9 \cdot 10^{-4}$	26,9	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
4	$5,9 \cdot 10^{-4}$	20,6	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
5	$1,9 \cdot 10^{-4}$	15,9	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Выводы по главе 2

1. Оснащение стенда МАГМА-ТФО не требует сложных технологических процедур, при этом в основу работы стенда заложен способ твердофазного окисления щелочного металла. Пиролюзитовый фильтр может быть отсечен от газовой линии стенда при переработке натриевого теплоносителя, не содержащего ртути.
2. Получен минералоподобный продукт переработки натрий-калий-ртуть. Содержание ртути в продукте ТФО находится в диапазоне $9,2 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-3} \%$ (мас.), содержание ртути в нижних слоях засыпки пиролюзита находится в диапазоне 15,9–39,3 % (мас.).
3. Установлено, что механизм сорбции паров ртути пиролюзитом – хемосорбция.
4. Сорбционный комплекс Hg_2MnO_2 стабилен при нормальных условиях и в интервале температур до 450 °С.

Глава 3. Обоснование приемлемости продукта ТФО натрия и натрий-калия к длительному хранению и захоронению

3.1 Определение скорости выщелачивания цезия-137 из образцов продуктов ТФО натрия и образцов переработки натрия способом НОАН

Технологией НОАН, описанной в источниках [5], [6], предполагается получение твердой 70 % щелочи ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) как конечного продукта для долговременного хранения и захоронения. Согласно нормативно-правовой базе РФ по обращению с РАО (НП-093-14, РБ-155-20) к хранению и захоронению не допускаются удаляемые химически активные РАО, не включенные в компаунд [27], [29]. По этой причине дальнейшее сравнение характеристик продукта ТФО натрия (шлакоподобный компаунд) производилось с продуктом технологии НОАН, дополненной включением в цементный компаунд.

К концу 2024 года способом твердофазного окисления ЩЖМТ на площадке ИР БР-10 иммобилизировано более 12 м³ радиоактивного натрия и 4,5 м³ радиоактивного сплава натрий-калий-ртуть. За время разработки технологий вывода из эксплуатации ИР БР-10 иммобилизация ЩЖМТ производилась на стендах МИНЕРАЛ и МАГМА. В конструкции МИНЕРАЛ осуществляется сброс шлака в расплав натрия. МАГМА имеет обратный принцип смешения – закачка расплава натрия под слой шлака.

В соответствии с законодательной базой РФ конечный продукт иммобилизации РАО должен соответствовать критериям приемлемости для захоронения [30]. Одним из таких критериев для компаундов любых видов является скорость выщелачивания. Определение скорости выщелачивания радионуклидов из формы РАО рекомендуется выполнять с учетом ГОСТ Р 52126-2003 [10].

Условия проведения измерений:

- температура проведения испытаний (25 ± 3) °С;
- отбор проб воды через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток и далее (при необходимости) ежемесячно от начала опыта.

Средства измерения:

- двухканальный сцинтилляционный гамма-бета-спектрометр (Атомтех, Беларусь);
- весы лабораторные электронные AR0640 (OHAUS, Швейцария), максимальная масса 50 г;
- рН-метр – иономер Экотест-2000 (ЭКОНИКС, Россия);
- измеритель параметров микроклимата БВЕК.431110.03 ПС (НТМ-Защита, Россия);
- планетарная мельница Fritsch Pulverisette 6 (Fritsch, Германия);
- лабораторное сито, размер ячейки 0,315 мм.

Порядок проведения исследований

Для подтверждения воспроизводимости результатов было отобрано:

- пять образцов продукта ТФО ЩЖМТ, полученного на стенде МАГМА-ТФО;
- пять образцов, полученных на установке МИНЕРАЛ-30;
- пять образцов продукта ТФО сплава натрий-калий-ртуть.

Удельная активность образцов продукта ТФО натрия, полученного на стенде МИНЕРАЛ-30, в среднем $2 \cdot 10^4$ Бк/кг.

Удельная активность образцов продукта ТФО натрия, полученного на стенде МАГМА, в среднем $8 \cdot 10^7$ Бк/кг.

Удельная активность образцов продукта ТФО натрий-калий-ртуть составила $5 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Образцы измельчали в планетарной мельнице, после чего с помощью ситового анализа отбирали для последующих исследований фракцию 0,315 мм. Для очистки образцов от механических загрязнений использовали

этиловый спирт по ГОСТ 18300. Промытые образцы высушивали на воздухе в течение 30 мин. Далее образцы поместили в контейнеры для выщелачивания и заливали 100 мл контактного раствора. Контактную воду меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток. В установленное время образцы извлекали из емкости, промывали свежим контактным раствором, объемом, равным объему контактного раствора. Промывной раствор присоединяли к отработанному контактному раствору (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Образцы продукта ТФО ЩЖМТ, полученного на стенде МАГМА-ТФО, установке МИНЕРАЛ-30 и продукта ТФО сплава натрий-калий-ртуть

Далее измеряли удельную активность растворов после выщелачивания с помощью гамма-бета-спектрометра. Скорость выщелачивания цезия-137 (R) вычисляли по формуле:

$$R_n^i = a_n^i / (A_0^i \cdot S \cdot t_n),$$

где a_n^i – активность цезия-137, Бк;

A_0^i – удельная активность цезия-137, Бк/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, см^2 ;

t_n – продолжительность n -го периода выщелачивания, сут [10].

Полученные данные приведены в таблице 3.1 и на рисунках 3.2–3.3.

Таблица 3.1 – Скорость выщелачивания цезия-137 из образцов ТФО натрия, полученных на стендах МИНЕРАЛ-30 и МАГМА, и образцов ТФО натрий-калий-ртути

Время выдержки, сут	Усредненное значение R по пяти параллельным измерениям, $\text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$		
	МИНЕРАЛ-30	МАГМА	натрий-калий- ртуть
1	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
3	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$
7	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$6,62 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \cdot 10^{-3}$
14	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$
21	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$
28	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$	$9,00 \cdot 10^{-5}$
36	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$7,95 \cdot 10^{-5}$
51	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$3,86 \cdot 10^{-5}$

Как видно из представленных данных, способ исполнения процесса ТФО натрия не влияет на характеристики конечного продукта. Образцы, полученные на стенде МИНЕРАЛ, как и образцы, полученные на стенде МАГМА, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51883-2002 – к захоронению допускаются отвержденные РАО, скорость выщелачивания которых ниже $10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ при выдержке в воде 28 суток [30].

Наличие ртути в продукте ТФО не оказывает негативного влияния на скорость выщелачивания цезия-137 из компаунда. При выдержке образцов ТФО натрий-калий-ртути не наблюдалось выделения газообразных продуктов реакции, выпадение цветных осадков или каких-либо проявлений, отличных от тех, что наблюдались при выдержке в воде образцов ТФО натрия.

Стоит отметить, что при выдержке измельченных образцов ТФО наблюдалось четкое расслоение «порошок–вода». Водная составляющая приобретала желтоватый оттенок, характерный для растворов железа, но оставалась прозрачной.

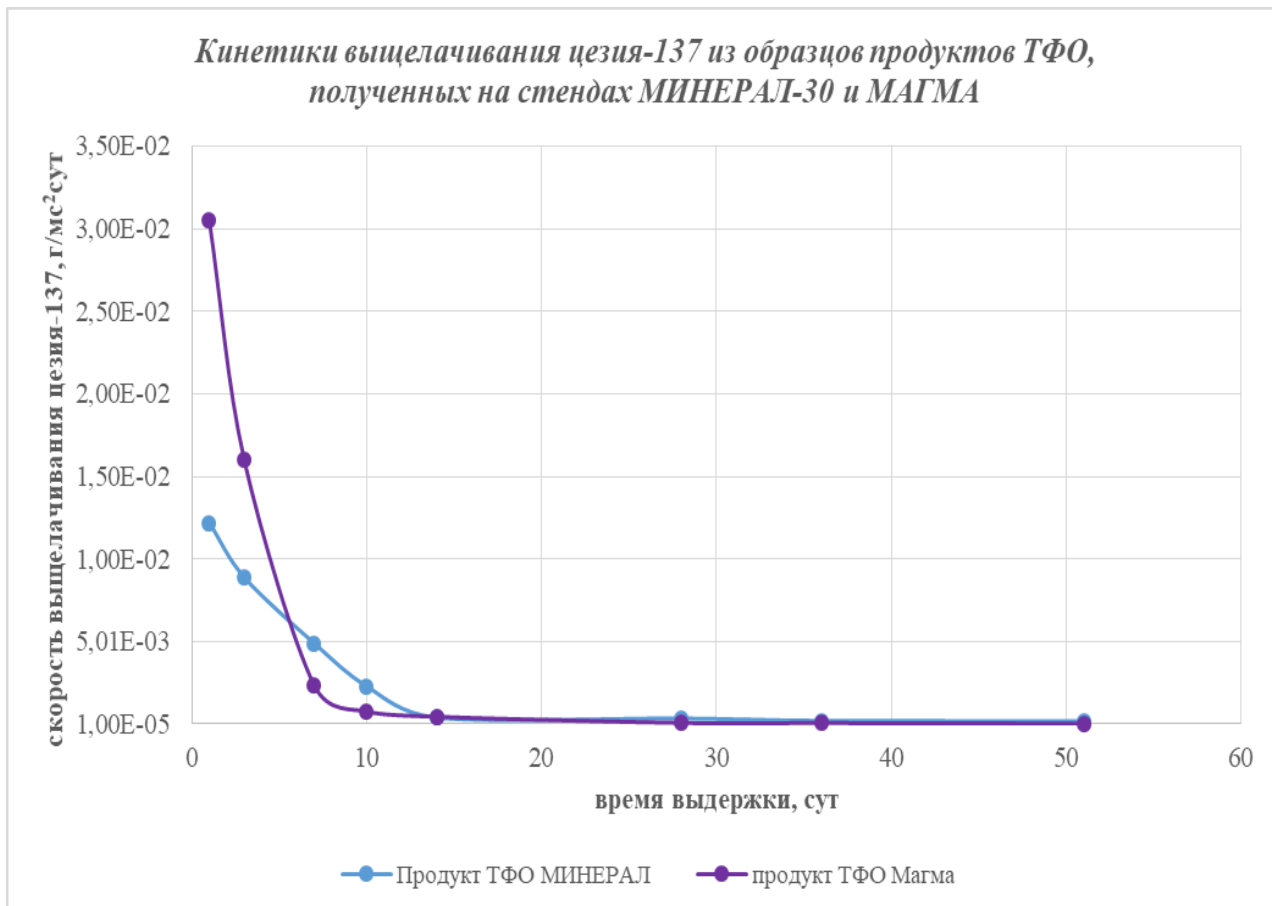


Рисунок 3.2 – Кинетики выщелачивания цезия-137 из образцов продуктов ТФО натрия, полученных различными вариантами исполнения ТФО

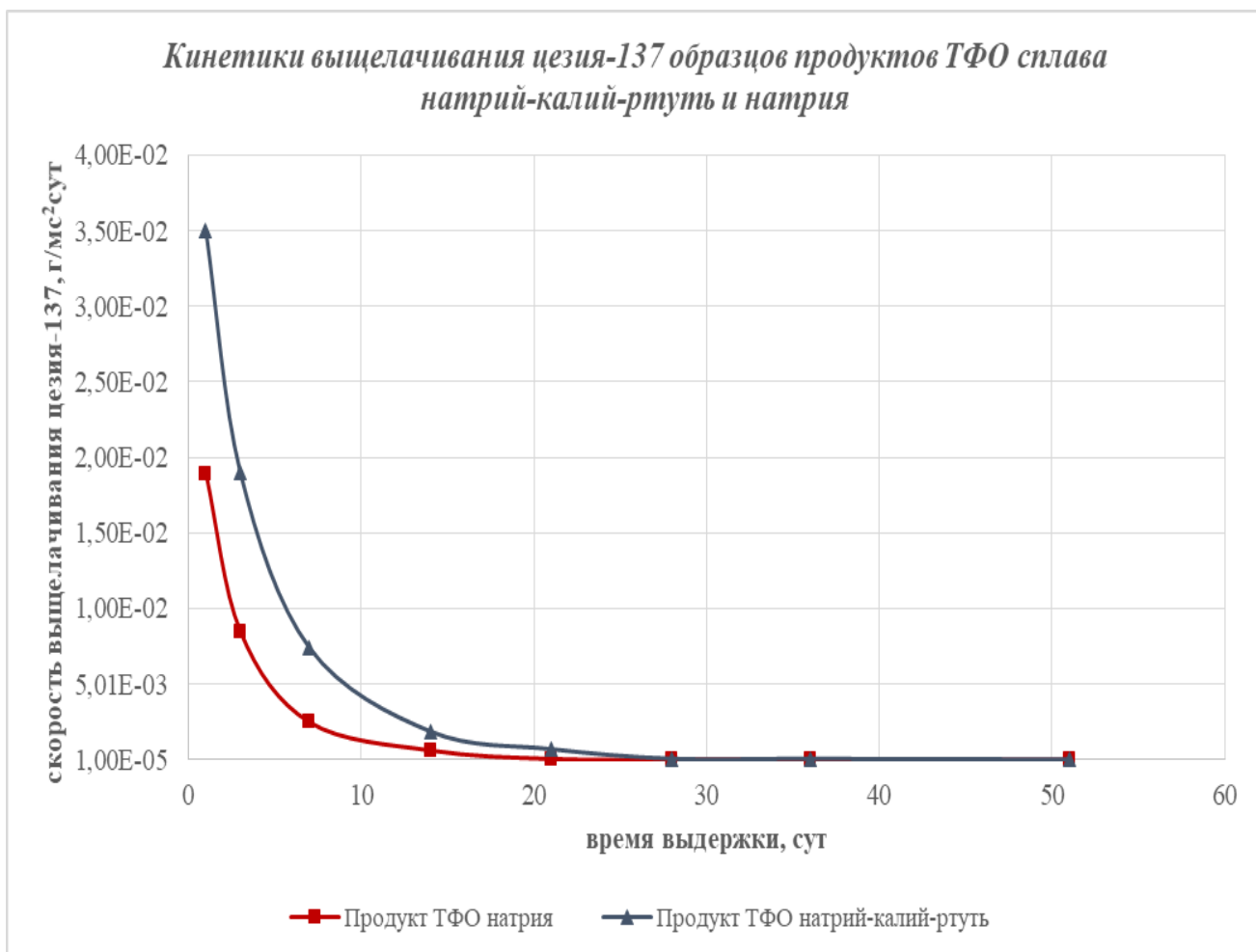


Рисунок 3.3 – Сравнение кинетик выщелачивания цезия-137 из образцов продуктов ТФО сплава натрий-калий-ртуть и натрия

Для сравнения полученных данных было аналогичным образом проведено определение скорости выщелачивания для модельных образцов переработки натрия технологией NOAH (растворение в щелочном растворе с последующим цементированием полученного РАО). Общий вид образцов представлен на рисунке 3.4. Удельная активность цементных образцов по цезию-137 составила 10^5 Бк/кг [31]. Усредненная кинетика выщелачивания отражена на рисунке 3.5 и в таблице 3.2.

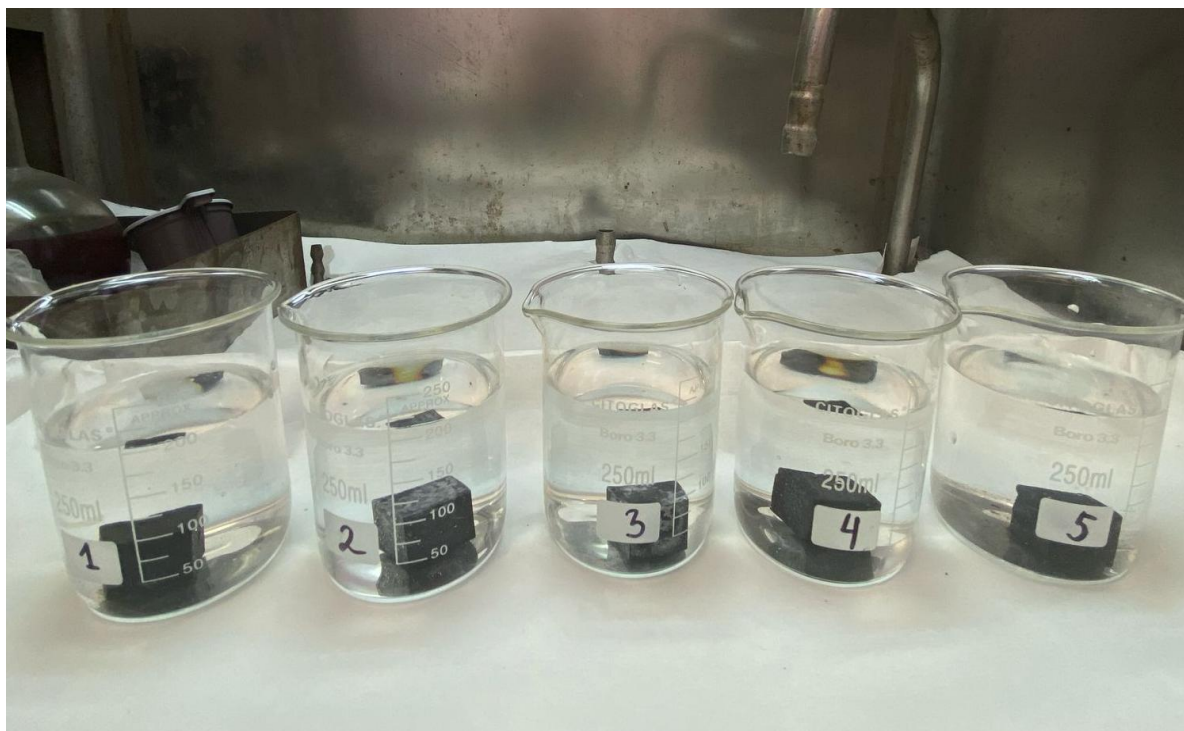


Рисунок 3.4 – Общий вид образцов продукта переработки натрия технологией NOAH

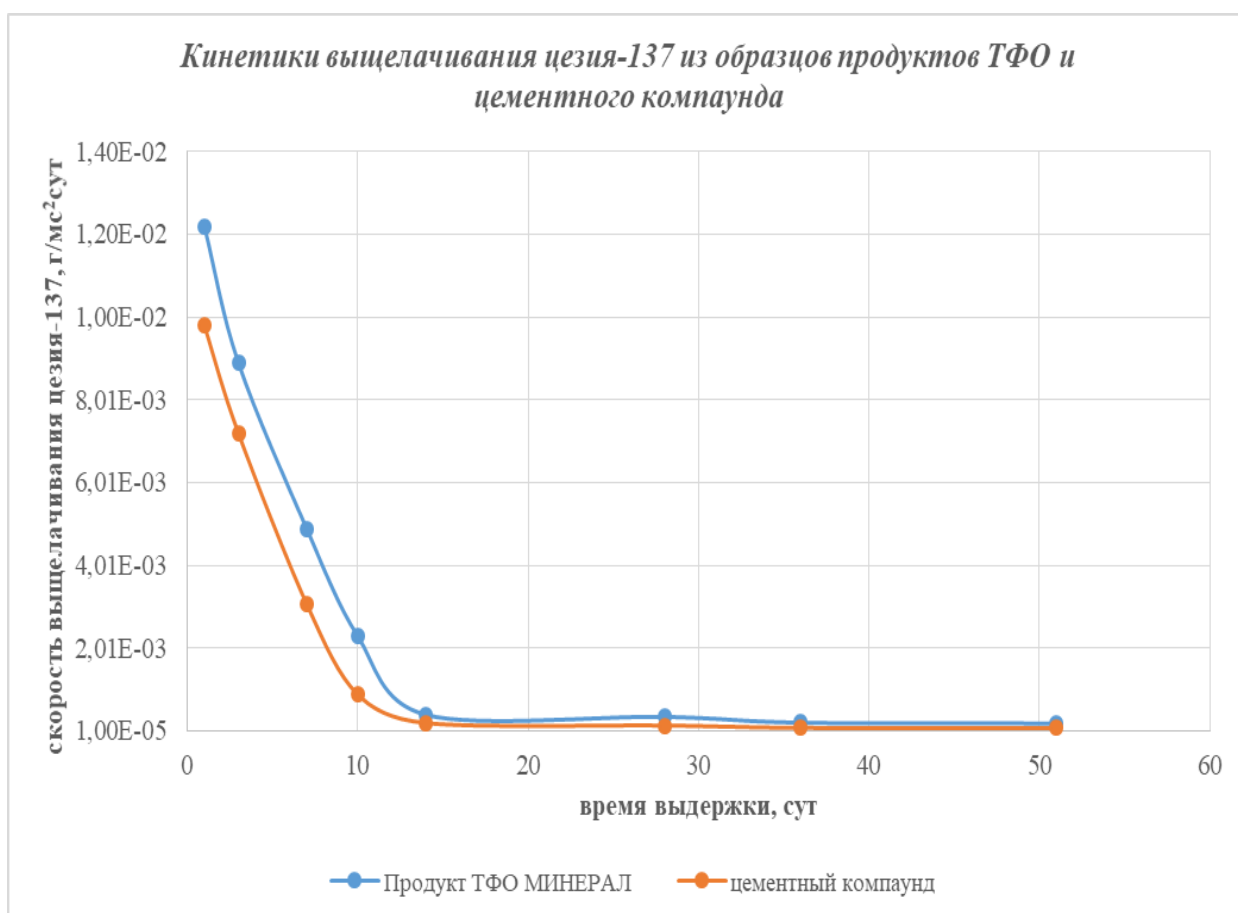


Рисунок 3.5 – Кинетики выщелачивания цезия-137 из образцов отвержденных РАО натрия

Таблица 3.2 – Скорость выщелачивания ^{137}Cs из отвержденных РАО способами ТФО и НОАН

Время выдержки, сут	Усредненное значение R по пяти параллельным измерениям, г/см ² ·сут	
	Способ ТФО щелочных металлов	Способ НОАН (цементирование растворов солей щелочных металлов)
1	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$9,80 \cdot 10^{-3}$
3	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$
7	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$
14	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
21	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
28	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
36	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$
51	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$

Значения скоростей выщелачивания цезия-137 из образцов продукта ТФО натрия и образцов продукта переработки натрия технологией НОАН соответствуют требованиям ГОСТ Р 51883-2002 – к захоронению допускаются отвержденные РАО, скорость выщелачивания которых ниже 10^{-3} г/см²·сут при выдержке 28 суток [32], [33].

3.2 Определение пористости продукта ТФО натрия

Согласно требованиям руководства по безопасности РБ-155-20 пористость компаунда определяется для контроля значений других характеристик – в данном случае скорости выщелачивания радионуклидов из компаунда [27]. Для определения пористости шлакоподобного компаунда (продукт ТФО натрия) измельченные образцы, используемые в п. 3.1, массой 0,5 г помещали в ячейку анализатора газовой сорбции NOVA и анализировали объем и размер пор, согласно встроенным методикам, а именно: многоточечный анализ поверхности, одноточечный анализ поверхности, определение общей площади поверхности образца, построение изотермы адсорбции (по 100 точкам), построение изотермы десорбции (по 100 точкам), определение общего объема пор, расчет среднего радиуса пор, расчет распределения пор по размерам (на основании изотерм адсорбции и десорбции), аппроксимация объема и плотности образца [33].

Подготовка образца

Перед началом анализа любая проба подвергается дегазации под вакуумом. Определяют массу пустой ячейки, переносят в нее пробу, помещают ячейку с пробой в карман нагревательной оболочки. Устанавливают переключатель температуры дегазации на нужное значение. Далее отключают нагрев оболочки, дают ячейке с образцом остыть. По готовности проводят анализ образца, отсоединяют ячейку, взвешивают ее, чтобы получить чистый вес высушенного и дегазированного образца. Для определения объема микропор в присутствии мезопор используют измерение количества азота, адсорбированного образцом при различных низких значениях давления. Результаты измерений представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты определения объема и размера проб образцов ТФО

Метод	Значение
Площадь поверхности, м ² /г	
Многоточечный	0,958
Ленгмюр	6,898
Суммарная площадь поверхности адсорбции	1,211
Площадь поверхности кумулятивной десорбции	5,748
Суммарная площадь поверхности десорбции	6,005
Площадь внешней поверхности	0,958
Область микропор	0,933
Совокупная площадь поверхности	3,531
Объем пор, см ³ /г	
Совокупный объем пор адсорбции	$3,532 \cdot 10^{-2}$
Совокупный объем пор десорбции	$3,754 \cdot 10^{-2}$
Суммарный объем пор адсорбции	$3,433 \cdot 10^{-2}$
Объем пор кумулятивной десорбции	$3,667 \cdot 10^{-2}$
Объем микропор	$3,316 \cdot 10^{-4}$
Совокупный объем пор	$4,435 \cdot 10^{-3}$
Размер пор*, нм	
Радиус пор для адсорбции	69,67
Радиус пор для десорбции	16,57
Ширина микропор	2,330
Радиус пор	0,880
<i>*Поры, диаметр которых превышает 50 нм – макропоры.</i> <i>Поры диаметром менее 2 нм – микропоры.</i> <i>Поры промежуточных размеров – мезопоры.</i>	

Исходя из данных, приведенных в таблице 3.3, можно сделать вывод о том, что продукт ТФО имеет развитую высокопористую структуру. Следовательно, площадь контакта образца шлакоподобного компаунда с водой максимальна и при этом скорость выщелачивания цезия-137 не превышает установленного предела. Отсюда можно сделать вывод о наличии прочной химической связи цезия-137 с матрицей компаунда [33].

3.3 Определение механической прочности и водостойкости образцов продукта ТФО натрия и образцов переработки натрия способом НОАН

Испытания продукта ТФО натрия и натрий-калий-ртути на механическую прочность показали величину 38,5 МПа и 27,1 МПа соответственно, что превышает нормативное требование для цементированных РАО (4,9 МПа) в 8 и 6 раз соответственно (рис. 3.6). Механическая прочность цементного продукта технологии НОАН, полученная тем же способом, составила 14,7 МПа [31], [33].

Устойчивость к длительному пребыванию в воде определялась путем помещения образцов продукта ТФО натрия, натрий-калий-ртути и образцов переработки натрия технологией НОАН в контактную воду на 90 суток. По истечении указанного времени образцы извлекались, высушивались. Далее определяли механическую прочность образцов. Для продукта ТФО натрия значение водостойкости (механическая прочность после выдержки образца в воде 90 сут) составило 29,8 МПа, для продукта ТФО натрий-калий-ртути – 16,7 МПа, для продукта НОАН 17,9 МПа.

Механическая прочность продукта ТФО натрия после выдержки в воде в течение 90 суток уменьшилась на 8,7 МПа. Механическая прочность продукта ТФО натрий-калий-ртути уменьшилась на 10,4 МПа, в то время как цементный компаунд набрал прочность на 3,2 МПа. Однако оба результата

удовлетворяют требования НП-019-15, в соответствии с которым значение механической прочности после 90-дневного погружения образца в воду не должно быть меньше 4,9 МПа [30].

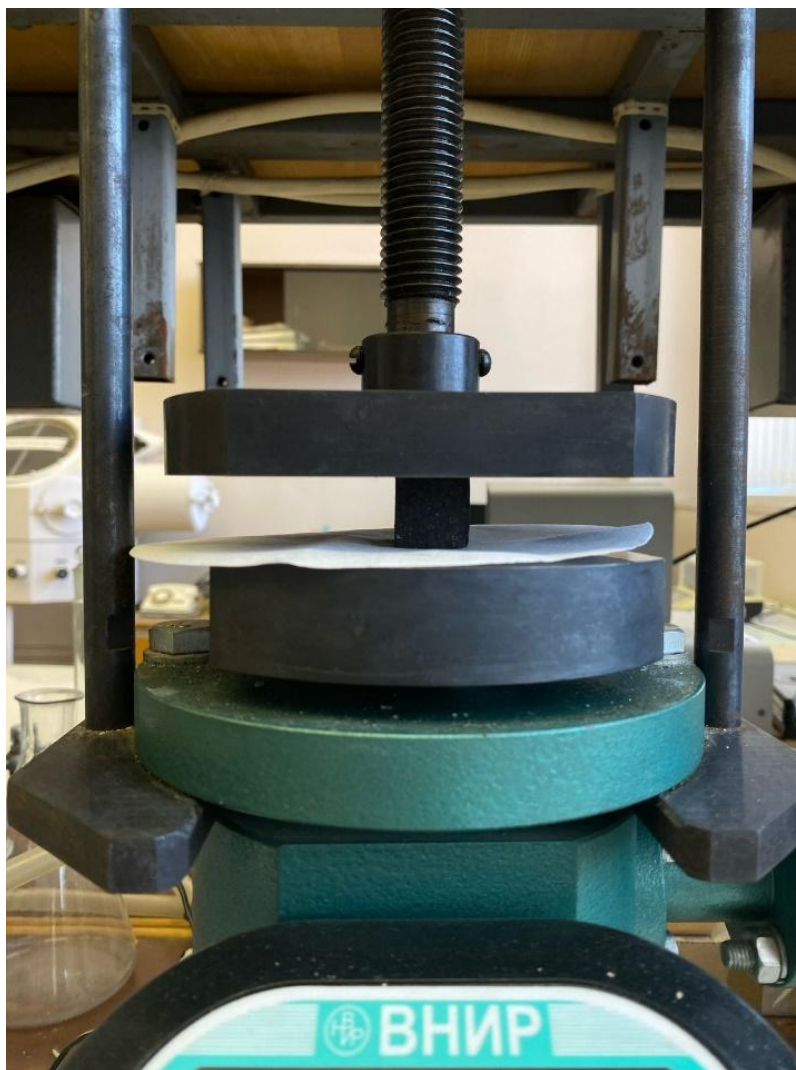


Рисунок 3.6 – Определение механической прочности образцов

Учитывая успешный опыт применения способа твердофазного окисления щелочного теплоносителя на ИР БР-10, становится возможным его применение на других РУ типа БН, например на БН-350. По состоянию на март 2023 года на БН-350 накоплено более 600 м³ натрия первого контура удельной активностью более 10⁵ Бк/кг, 20 м³ эвтектического сплава натрия и калия, около 50 м³ натрия в 14 холодных ловушках оксидов [34], [35].

Выводы по главе 3

1. Выполнено определение механической прочности и скорости выщелачивания цезия-137 продукта твердофазного окисления отработавшего ЦЖМТ (натрий, натрий-калий-ртуть), отвержденного различными исполнениями данного способа (МАГМА, МИНЕРАЛ-30) на соответствие требованиям НП-019-15.
2. Скорость выщелачивания цезия-137 для продукта ТФО в среднем составила $8,3 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут (допустимое значение 10^{-3} г/см²·сут); механическая прочность продукта ТФО составила 38,5 МПа (нормативное значение 4,9 МПа). Устойчивость к длительному пребыванию в воде (90 сут) для продукта ТФО составила 29,8 МПа, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51883-2002 (более 4,9 МПа).
3. Для определения соответствия полученного продукта ТФО натрий-калий-ртути критериям приемлемости были определены следующие характеристики образцов: механическая прочность 27,1 МПа, скорость выщелачивания цезия-137 из образца $2,39 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут, водостойкость 29,8 МПа. Полученные значения для продукта ТФО натрий-калий-ртути незначительно уступают аналогичным параметрам для продукта ТФО натрия: механическая прочность 38,5 МПа, скорость выщелачивания цезия-137 $8,3 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут, устойчивость к длительному пребыванию в воде (90 сут) 29,8 МПа.

Глава 4. Способ перевода оборудования с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние

4.1 Способы нейтрализации недренируемых остатков щелочного теплоносителя на оборудовании или в его объеме

При извлечении оборудования из натриевых контуров неизбежно возникает необходимость отмывки поверхности от остатков натрия для обеспечения пожаровзрывобезопасного проведения дальнейших работ. При наличии наклонов, загибов и иных застойных зон в циркуляционном контуре или реакторном оборудовании дренирование щелочного теплоносителя крайне затруднительно. Конструкция циркуляционного контура ИР БР-10 позволила произвести дистилляцию большего объема недренируемых остатков натрия и существенно ускорила дальнейшую нейтрализацию. На БН-350 конструкция циркуляционного контура имеет застойные зоны, повороты и горизонтальные участки. При демонтаже элементов контура были обнаружены недренируемые остатки натрия толщиной до 10 см (рис. 4.1) [34], [35].

Для нейтрализации недренируемых остатков щелочного теплоносителя существует ряд способов. Наиболее широко распространенным, применяющимся на объектах использования атомной энергии способом отмывки оборудования от остатков щелочного металла является парогазовая отмывка. Способ парогазовой отмывки применялся на ИР БР-10 для нейтрализации отработавших ХЛО второго контура. Однако после неудачного опыта использования данного способа на одной из ХЛО, повлекшего за собой разрушение здания, обработку ловушек в последующие годы осуществляли способом газофазного окисления (рис. 4.2) [8].



Рисунок 4.1 – Элемент трубопровода БН-350 с остатками натриевого теплоносителя [37]



Рисунок 4.2 – Разрушения, вызванные взрывом водорода при проведении отмывки ХЛО от остатков натрия парогазовой смесью

Применение парогазового способа для отмывки ОТВС от остатков было успешно. В 2008–2009 гг и 2014–2017 гг парогазовым способом на ИР БР-10 было нейтрализовано 380 герметичных ОТВС [19].

Также для отмывки ОТВС в «ГНЦ РФ – ФЭИ» применялись способы отмывки спиртами и органическими растворителями [11], [12], способ вакуумной отгонки натрия (дистилляция), растворение водой под вакуумом. Способ вакуумной отгонки недренируемых остатков натрия осуществляется путем нагрева загрязненного изделия до 500 °С и сбросом сконденсированных паров натрия. Данный способ требователен к конструкции оборудования (отсутствие зон ограниченного доступа, поворотов, утолщений), контролировать распределение паров натрия при его реализации крайне затруднительно. По этим причинам способ вакуумной отгонки широкого распространения не получил [19].

Аналогичные способы для отмывки оборудования от остатков щелочного металла применялись и за рубежом. Во Франции предлагался способ отмывки оборудования реакторов, загрязненных радиоактивным натрием, паром. Предполагалось проведение последовательной отмывки оборудования в специальной камере – сначала оборудование обрабатывалось паром, затем водой. Процесс реализовывался в атмосфере инертного газа [38], [39]. В США применялся способ отмывки оборудования от недренируемых остатков натрия, согласно которому загрязненное оборудование помещалось на поверхность щелочного раствора. Над раствором и металлом поддерживали инертную атмосферу [39].

Считается, что взаимодействие натрия с концентрированным водным раствором щелочи протекает безопасно при концентрации щелочи 40–52 % при атмосферном давлении и температуре ниже 40 °С, а в условиях разряжения до -0,8 кг/см² при 60 °С безопасно протекает взаимодействие натрия с растворами щелочи концентрацией 25–40 % [19].

Для обращения с ХЛО РУ SUPERPHENIX и PHENIX французскими коллегами предложен способ отмывки оборудования от натрия, включающий

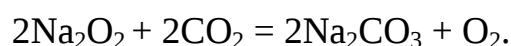
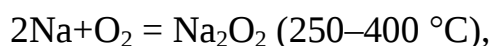
предварительное дренирование натрия, фрагментацию оборудования в горячей камере с последующей отмывкой полученных фрагментов от остатков натрия парогазовой смесью с углекислым газом (способ карбонизации). Данным способом была отмыва вторая ХЛО второго контура SUPERPHENIX, из которой удалось сдренировать 15 т натрия. По оценкам разработчиков способа в ХЛО после дренирования осталось 50 кг натрия, что свидетельствует об удачной конструкции ловушки, 60 кг оксида натрия, 180 кг гидрида натрия. Во время проведения отмывки ХЛО в газовый контур с водородом и азотом (газ-носитель) выделился тритий активностью 44 ТБк [15].

Способы, основанные на применении водных сред, не обеспечивают безопасность процесса при отмывке крупногабаритного оборудования с большим количеством недренируемых остатков натрия – высокий температурный эффект реакции гидратации натрия и выделение водорода требуют охлаждения камер химических реакторов, обеспечения инертной атмосферы и разбавления. Камеры химических реакторов при реализации водных способов должны быть большего объема, чем отмываемое оборудование. Необходимо обеспечение беспрепятственного проникновения воды к недренируемым остаткам натрия. Накопление щелочи вызывает ускоренный коррозионный износ материала оборудования (глубина межкристаллитной коррозии за период отмывки может достигать 1–4 мм). В результате накапливается большое количество щелочных высокосолевых ЖРО: 10–15 л раствора на 1 кг натрия.

Ускорить процесс отмывки водными способами не представляется возможным по причине пропорционально возрастающего образования водорода увеличению объема водной среды (или органической). При применении водных способов отмывки крупногабаритное оборудование предварительно фрагментируется.

Для отмывки крупногабаритного оборудования (например, ХЛО), содержащего десятки и сотни килограмм недренируемого натрия с

накопленными за период эксплуатации примесями, без фрагментирования и уменьшения объемов вторичных РАО предложены газовые способы нейтрализации щелочных металлов. Способ окисления щелочного металла закисью азота или смесью углекислого газа и кислорода предполагает распыление расплавленного щелочного металла в газ-реагент, взаимодействие газа-реагента с щелочным металлом с образованием твердых продуктов переработки [40].

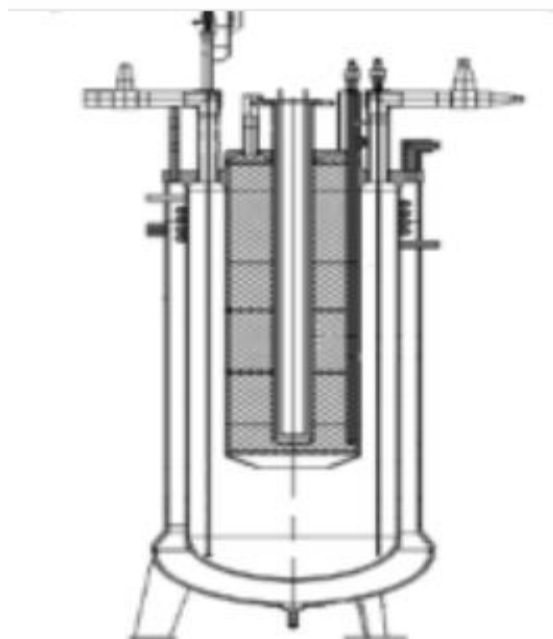


4.2 Экспериментальное обоснование применения способа перевода оборудования ИР БР-10 с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние

Эффективность применения закиси азота для нейтрализации недренируемых остатков щелочного металла было экспериментально доказано на стенде ЛУИЗА ИР БР-10. За время эксплуатации на ИР БР-10 было накоплено 16 ХЛО первого контура и 2 ХЛО второго контура, которые хранились заполненные натрием во всем их внутреннем объеме (200 литров). Общий вид ХЛО ИР БР-10 представлен на рисунке 4.3. Основная часть натрия была дренирована из ХЛО в баки длительного хранения. ХЛО подключали к газовому контуру стенда ЛУИЗА и осуществляли подачу закиси азота в газ-носитель (аргон). При использовании закиси азота для нейтрализации ХЛО ИР БР-10 был обнаружен существенный недостаток, заключающийся в образовании гипонитрита щелочного металла, который способен спонтанно разлагаться со значительным тепловым эффектом, скачком температуры на несколько сотен градусов и, как следствие, сопровождается резким повышением давления из-за выделения газообразного азота [8], [40].



а)

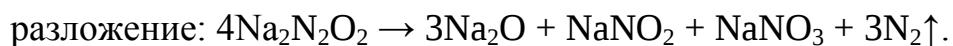
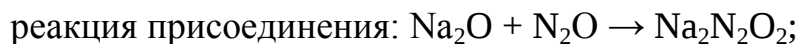
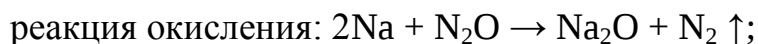


б)

а) фото ХЛО в каньоне, б) схема ХЛО

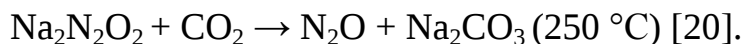
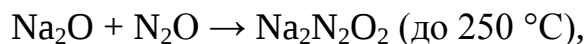
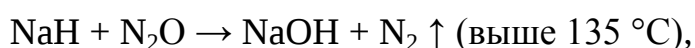
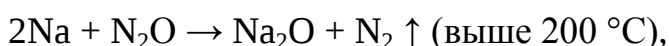
Рисунок 4.3 – Общий вид ХЛО БР-10

Образование нестабильного гипонитрита натрия известно из фундаментальных исследований системы «натрий–закись азота» [41], [42], где щелочной металл находился в газовой фазе, а гипонитрит являлся мешающим компонентом при изучении люминисценции. В конденсированной среде (по натрию) механизм образования гипонитрита следующий:

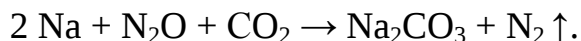


Для исключения указанного недостатка при проведении исследований в обоснование применения способа газофазного окисления остатков щелочного металла было предложено использование газовой смеси-реагента, состоящей из закиси азота и углекислого газа. Применение углекислого газа необходимо для нейтрализации гипонитрита натрия в момент его образования.

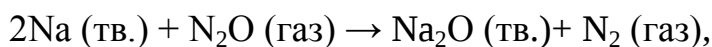
Экспериментальная проверка показала, что безопасность процесса нейтрализации натрия с примесями в ХЛО повышается за счет образования карбоната натрия. Температура нейтрализации газовой смесью остатков натрия варьируется от 250 до 300 °С в зависимости от степени загрязненности натрия [8], [40]. Химические взаимодействия натрия и его возможных примесей в ХЛО при температуре процесса нейтрализации выглядят следующим образом:



Обобщенное уравнение реакции можно представить в виде:

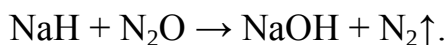


Переокиси натрия в конечном продукте не обнаруживаются. Перечисленные реакции, протекающие с образованием азота, являются экзотермическими. Основной вклад в тепловой эффект данных реакций вносит теплота образования молекулы азота (энергия молизации), которая составляет 946 кДж/моль. Например:



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакции}} &= [\Delta H_{\text{обр}} (\text{Na}_2\text{O}) + \Delta H_{\text{обр}} (\text{N}_2)] - [\Delta H_{\text{обр}} (\text{N}_2\text{O}) + 2\Delta H_{\text{обр}} (\text{Na})] = \\ &= -414,8 - 946 - 82 = -1442,8 \text{ кДж/моль } [43]. \end{aligned}$$

Лабораторные исследования показали, что гидрид натрия также взаимодействует с закисью азота и нейтрализуется с выделением азота по реакции:



Химическая реакция с тритидом натрия NaT аналогичная. Таким образом можно достичь химической фиксации трития в виде устойчивого вещества – твердой щелочи NaOT и предотвратить его выделение в защитный газ-носитель. А при одновременном использовании углекислого газа тритиевая щелочь переходит в тритированный гидрокарбонат натрия (NaH(T)CO_3) [40].

При нейтрализации слоя натрия смесью газов-реагентов в газе-носителе (аргон) можно достичь скорости нейтрализации слоя натрия примерно 1 мм/ч, но этого, как правило, не требуется. Основным критерием темпа нейтрализации натрия является ограничение роста температуры процесса (при дозированной подаче газов-реагентов) величиной 80-100 °С, что обеспечивает безопасность процесса.

Практика применения данного газофазного способа показала, что толщина слоя остаточного натрия, полностью нейтразуемого смесью закиси азота и углекислого газа ($\text{N}_2\text{O}+\text{CO}_2$) в карбонат натрия (Na_2CO_3), составляет от 110–120 мм и выше (зависит от геометрии устройства с недренируемыми остатками натрия). Выделяющийся газообразный азот разрыхляет образующийся карбонат натрия в пористую структуру, что обеспечивает доступ газов-реагентов к нижележащей поверхности слоя натрия. То есть, не образуется газонепроницаемая корка из щелочи (технология «карбонизации» при использовании газовой смеси $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$), которая практически не позволяет достичь глубины нейтрализации натрия более чем 50–55 мм, под которой сохраняется металлический натрий на неопределенное время. Данную корку щелочи над натрием в замкнутом объеме можно удалить только растворением в большом избытке воды, что опасно из-за вполне вероятного неконтролируемого бурного взаимодействия остаточного натрия с жидкой водой с неизбежным залповым выделением взрывоопасного водорода. Именно по этой причине на ИР БР-10 в 1979 году имел место взрыв обрабатываемой пароводяной смесью ХЛО в здании 173 с его разрушением [8].

Экспериментальная нейтрализация остатков эвтектического сплава натрий-калий (22 %/78 %) в отработавшей горячей ловушке окислов на зд. 224 газообразной закиси азота показала, что начало процесса взаимодействия происходит уже при комнатной температуре (25–30 °С) и сопровождается значительно меньшим температурным эффектом (в 2–3 раза меньше) чем при взаимодействии с натрием. Но в продуктах реакции обнаруживались перекиси калия и натрия (K_2O_2 , Na_2O_2).

Основные узлы экспериментального стенда для нейтрализации недренируемых остатков щелочного металла представлены на рисунке 4.4. К газовому циркуляционному контуру подключают оборудование, загрязненное остатками щелочного металла. В качестве газового циркуляционного контура может выступать контур, загрязненный щелочным металлом [4], [40].

Далее в газовый циркуляционный контур подают газ-носитель и дозируют в него газовую смесь-реагент. Соотношение газов-реагентов и температура процесса подбираются индивидуально для каждого случая. Щелочной металл взаимодействует с компонентами смеси-реагента по описанному выше механизму с образованием твердых, взрывопожаробезопасных продуктов. По окончании нейтрализации щелочного металла в отмываемое оборудование порциями подают водяной пар. Если водород при этом отсутствует, значит нейтрализация прошла до конца. Если же зафиксировано содержание водорода в газовых пробах, то нейтрализацию повторяют.

При необходимости твердые продукты нейтрализации удаляют из оборудования путем растворения в воде. Полученный раствор сливают в спец. канализацию. Далее оборудование высушивают горячим инертным газом и демонтируют или подвергают дезактивации, или передают на длительное хранение. Если в удалении осадка из ХЛО нет необходимости, то сухие соли цементируются непосредственно в корпусе ХЛО [44].

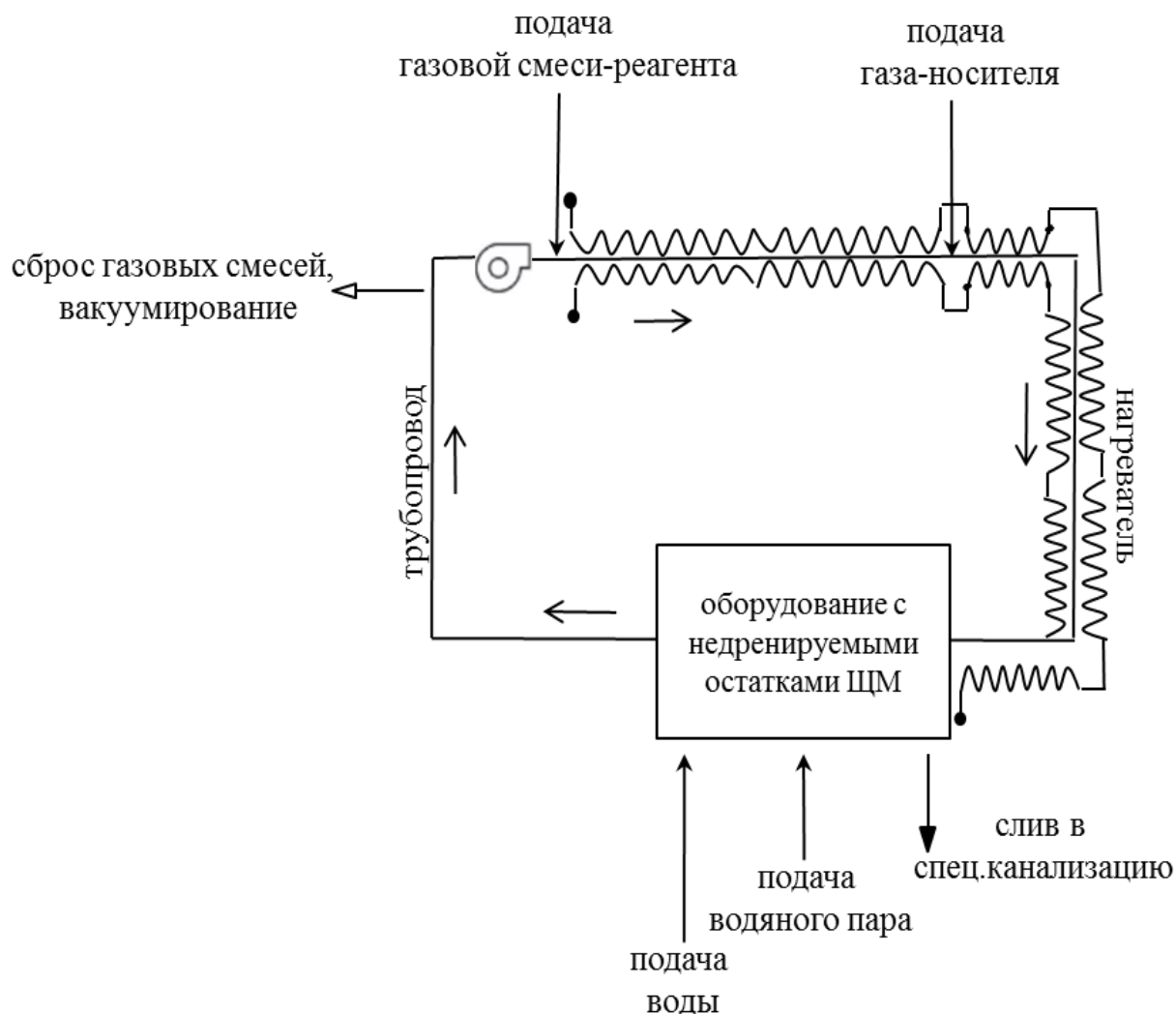


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема реализации способа газозафного окисления

Основные технологические параметры процесса взаимодействия щелочного металла с газовой смесью-реагентом были отработаны экспериментально на стенде ЛУИЗА ИР БР-10. Таким образом, было выполнено научно-техническое обоснование для безопасной нейтрализации недренируемых остатков щелочного металла в отдельном оборудовании ИР БР-10 (ХЛО, баки, сильфоны, трубопроводы). На основании полученного опыта и достигнутых результатов был разработан, обоснован, изготовлен и пущен в эксплуатацию модуль ЛУИЗА-РАО в реакторном зале ИР БР-10 для обезвреживания недренируемых остатков радиоактивного натрия в отработанных ХЛО 1-го контура и в сливных баках 2-го и 1-го контуров. К

настоящему времени обезврежены 16 отработавших ХЛО первого контура, две ХЛО второго контура и два сливных бака второго контура [1], [4].

Учитывая успешный опыт применения способа нейтрализации недренируемых остатков щелочного теплоносителя на ИР БР-10, становится возможным его применение на других РУ типа БН, например на БН-350. По состоянию на март 2023 года на БН-350 накоплено около 50 м³ натрия в 14 ХЛО, требующих перевода во взрывопожаробезопасное состояние [45].

Выводы по главе 4

1. Предложен способ газофазного окисления недренируемых остатков натрия путем добавления к закиси азота углекислого газа.
2. На основании полученного опыта и достигнутых результатов был разработан, изготовлен и пущен в эксплуатацию модуль ЛУИЗА-РАО в реакторном зале ИР БР-10 (РЭ № БР-10.01-2017).
3. Способом газофазного окисления успешно нейтрализованы остатки натрия во второй петле второго контура без демонтажа и разборки на отдельное оборудование, баки насосов, теплообменники натрий-натрий, трубопроводы и другое оборудование, два сливных бака, 16 отработавших ХЛО первого контура и 2 ХЛО второго контура.
4. Предложенный способ может быть применим для нейтрализации недренируемых остатков ЩЖМТ в оборудовании непосредственно на любой РУ типа БН без сооружения дополнительных зданий или вывоза оборудования с площадки АЭС.
5. Метод обеспечивает пожаровзрывобезопасность процесса нейтрализации остатков ЩЖМТ за счет отсутствия образования водорода.

Глава 5. Сравнительная оценка стоимости захоронения радиоактивных отходов, полученных кондиционированием способами ТФО и НОАН натрия первого контура быстрых реакторов

Меры по обеспечению вывода из эксплуатации ядерных установок, в том числе исследовательских, АЭС, пунктов хранения отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов, предусматриваются еще при проектировании перечисленных объектов в соответствии с нормативными правовыми актами Российской Федерации, а именно:

- НП-091-14 «Обеспечение безопасности при выводе из эксплуатации объектов использования атомной энергии. Общие положения» [46];
- Санитарные правила СП 2.6.1 2205-07 «Обеспечение радиационной безопасности при выводе из эксплуатации блока АЭС» [47];
- НП-028-16 «Правила обеспечения безопасности при выводе из эксплуатации исследовательских ядерных установок» [48];
- РБ-153-18 «Рекомендации по обоснованию выбора варианта вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии» [49];
- РБ-008-21 «Рекомендации по разработке концепции вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии» [50].

НП-091-14 определяют перечень основных требований, в соответствии с которыми должна быть обеспечена безопасность в процессе вывода из эксплуатации радиационно опасных объектов атомной отрасли. Упомянутый документ распространяется на ядерные реакторы, радиационные источники, пункты хранения как ядерных материалов, так и радиоактивных веществ, радиоактивных отходов [46]. Следует отметить, что для объектов, относящихся к теме настоящей диссертации, требования НП-091-14 должны выполняться.

Важным при планировании вывода из эксплуатации радиационно опасных объектов, в том числе содержащих щелочные металлы, является соблюдение рекомендаций, описанных в РБ-153-18. В данном руководстве представлены рекомендации Ростехнадзора к выбору варианта, в соответствии с которым планируется выводить из эксплуатации объект, обоснованию этого варианта. Необходимо принимать во внимание и информацию о фактическом загрязнении радиоактивными веществами, техническом состоянии систем и оборудования реакторных установок, образовании и накоплении радиоактивных отходов, возможном загрязнении площадки АЭС, а также о выполненных работах по реконструкции и модернизации, влияющих на вывод из эксплуатации [3].

Существует несколько вариантов вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии: ликвидация после сохранения под наблюдением, немедленный демонтаж (ликвидация) и захоронение (рис. 5.1).

Для реализации любого из вариантов вывода из эксплуатации необходимо переработать накопленные в процессе эксплуатации объекта РАО. Отработавший радиоактивный щелочной теплоноситель и оборудование, содержащее его недренируемые остатки, является удаляемым РАО и требует переработки. Перевод ЩЖМТ в безопасные формы, приемлемые для длительного хранения или захоронения, является дорогостоящим и трудоемким процессом. Выбор способа переработки ЩЖМТ оказывает существенное влияние на стоимость мероприятий по иммобилизации отработавшего ЩЖМТ.

Общая активность ЩЖМТ преимущественно определяется продуктом деления топлива цезием-137, поступающим в ЩЖМТ с поверхности ТВЭЛа (как осколок деления топлива, оставшегося на поверхности ТВЭЛа при изготовлении) или из негерметичных ТВЭЛов. Также в случае разгерметизации ТВЭЛа в теплоноситель могут попасть компоненты топлива (плутоний-239, уран-238) [15].



Рисунок 5.1 – Варианты концепции вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии

К настоящему времени опыт обращения с ЩЖМТ имеют три реакторных установки: SUPERPHENIX (Франция), БН-350 (Казахстан), БР-10 (Россия) [4], [5], [34]. На SUPERPHENIX выполнены мероприятия по иммобилизации отработавшего ЩЖМТ первого и второго контуров технологией НОАН, основанной на растворении натрия в 10 %-м растворе натриевой щелочи и последующем цементировании полученного концентрата. Из 5500 т ЩЖМТ было получено 70000 т цементного компаунда [5], [6]. Общий вид хранилища полученного компаунда представлен на рисунке 5.2. Предварительная очистка ЩЖМТ от продуктов деления не требовалась ввиду отсутствия в эксплуатации данной РУ негерметичных ТВЭЛов.



Рисунок 5.2 – Общий вид хранилища для компаунда, полученного при переработке ЩЖМТ SUPERPHENIX

Для переработки ЩЖМТ PHENIX от перевода натрия в щелочь отказались в пользу его предварительной нейтрализации неорганическими солями с последующим выпариванием до сухого остатка и последующим включением твердой соли в цементный компаунд [15].

Натриевый теплоноситель БН-350 имел существенное загрязнение цезием-137, так как эксплуатировался с негерметичными ТВЭЛами. В 2001-2003 гг. для снижения общей активности ЩЖМТ ($7,25 \cdot 10^5$ Бк/г) была произведена очистка 510 тонн натрия первого контура от цезия-137 с использованием стеклоуглеродных фильтров. Применение стеклоуглеродных фильтров показало высокую эффективность – активность цезия-137 в теплоносителе снизилась в ~ 2000 раз [5], [6], [15].

ИР БР-10 эксплуатировался (1959–2002 гг) с различными типами топлива: диоксид плутония, диоксид урана, карбид урана, нитрид урана. После окончательного останова реактора в ходе радиационного обследования

были определены величины активности радионуклидов в ЩЖМТ, на поверхности оборудования, в ХЛО и другом оборудовании [1], [8].

В настоящей работе для проведения расчетной оценки стоимости обращения с ЩЖМТ способами ТФО и НОАН были использованы экспериментальные данные по содержанию цезия-137 и альфа-нуклидов топлива в ЩЖМТ следующих реакторных установок: БР-10 (19 м³), БН-350 (670 м³) и БН-600 (710 м³).

5.1 Описание способов иммобилизации ЩЖМТ

Иммобилизация ЩЖМТ SUPERPHENIX с использованием процесса НОАН включает следующие стадии:

- порционная подача расплавленного натрия через форсунку в реакционный бак с водным раствором натриевой щелочи. Концентрация получаемого раствора (10-30 %) корректируется добавками воды, диапазон рабочих температур щелочного раствора поддерживается с помощью теплообменника;
- разбавление инертным газом и сброс выделяющегося водорода, содержащего тритий, в окружающую среду (500 м³ водорода на 1 м³ натрия) [5];
- накопление полученного щелочного радиоактивного раствора в баках хранения;
- передача щелочных ЖРО на установку цементирования. Исходное объемное соотношение натрия к цементному компаунду составляет 1:12,7 (удельный вес цементного камня составляет ~1,03 г/см³). Массовое соотношение натрия к цементному компаунду составляет 1:13,5 [15].

Способ твердофазного окисления щелочных металлов шлаком медеплавильного производства [14] основан на самопроизвольной

пирохимической реакции щелочного металла с оксидами железа и оксидом кремния, являющимися основными компонентами данного шлака, при исходном объемном соотношении натрия к шлаку 1:2,5 (удельный вес шлакоподобного компаунда составляет $\sim 3,7$ г/см³). Массовое соотношение натрия к шлакоподобному компаунду составляет 1:9,5.

Экспериментально доказано незначительное выделение водорода (0,4-3 %) при реализации процесса ТФО, что исключает возможность образования гремучей смеси. В устройствах реализации способа ТФО (МАГМА, МИНЕРАЛ) отсутствуют механические компоненты для перемешивания реагентов. Конечным продуктом ТФО щелочного металла является минералоподобный спек – шлакоподобный компаунд (ШПК) в стальном контейнере (реакционная емкость), который выступает первичной оболочкой. ШПК в стальной оболочке направляется на сухое хранение в хранилище ТРО или передается Национальному Оператору для окончательного захоронения в НЗК-1,5 [1], [51].

5.2 Начальные условия для проведения оценки стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ способами ТФО и НОАН

Для проведения сравнительной оценки стоимости переработки ЩЖМТ использовались следующие начальные условия:

1. В случае эксплуатации РУ с негерметичными ТВЭЛами, после окончательного останова данной РУ класс РАО переработанного ЩЖМТ определяется цезием-137 или плутонием-239;
2. Класс РАО определяется одним или несколькими изотопами, попавшими в диапазон более высокого класса РАО. Поэтому для определения класса РАО переработанного ЩЖМТ (в шлакоподобный компаунд, цементный компаунд) использовались экспериментальные величины содержания этих радионуклидов в ЩЖМТ. Далее с учетом

объема и массы ЩЖМТ, рассчитывалось содержание Cs-137 и основного топливного альфа-излучателя в компаунде [52].

Для реализации этого подхода и определения класса твердых РАО и стоимости захоронения таких РАО использовалось несколько нормативных документов:

- Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) [53],
- Постановление правительства № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» [54],
- Приказ Минприроды России № 89 «О первоначальном установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов» [55].

Значения удельных активностей техногенных радионуклидов, при которых допускается неограниченное использование материалов, приведены в [53, Приложении 3]. Предельные значения удельной активности твердых отходов приведены в Постановлении правительства [54]. В таблице 5.1 в качестве примера приведены границы классов РАО для некоторых изотопов, упомянутых в настоящей работе. Стоит отметить, что стоимость захоронения РАО – величина переменная и изменяется со временем.

В Постановлении правительства № 1069 [54] приведены критерии классификации удаляемых радиоактивных отходов, на основе которых определены границы четырех классов ТРО. В Приказе Минприроды России № 89 [55] приведены стоимости захоронения РАО в зависимости от класса РАО.

Таблица 5.1 – Границы классов твердых РАО для некоторых изотопов, Бк/г

Изотоп	Неограниченное использование	Ограниченное использование (не РАО)	4-й класс	3-й класс	2 класс Энерговыделение $< 0,1 \text{ кВт/м}^3$	1 класс Энерговыделение $0,1 \text{ кВт/м}^3$
Cs-137	$< 0,1$	$0,1 \div 10,0$	$10 \div 10^4$	$10^4 \div 10^7$	$> 10^7$	$> 10^7$
U-232, U-234, U-235, U-238	$< 0,1$	$0,1 \div 1,0$	$1,0 \div 10^2$	$10^2 \div 10^3$	$10^3 \div 10^6$	$> 10^6$
Pu-238, Pu-239, Pu-240	$< 0,1$	$0,1 \div 1,0$	$1,0 \div 10$	$10^1 \div 10^2$	$10^2 \div 10^5$	$> 10^5$
Стоимость захоронения (на 2027 год), руб./м ³	—	—	73958,2	215789,4	1104391,8	2391770,5

5.3 Результаты оценки стоимости захоронения переработанного радиоактивного ЩЖМТ

5.3.1 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БР-10

Определение класса РАО иммобилизованного ЩЖМТ производилось по усредненным экспериментальным значениям удельной активности Cs-137 и альфа-нуклидов в ЩЖМТ [8]. Усредненные величины удельной активности Cs-137 и суммарной удельной активности изотопов альфа-нуклидов в ЩЖМТ БР-10 составляют, соответственно, $8,7 \cdot 10^4$ и $2,0 \cdot 10^2$ Бк/г. Суммарная активность топливных альфа-нуклидов составляет ~95 % от измеренной величины альфа-активности.

При определении класса РАО для варианта переработки ЩЖМТ способом ТФО величины активностей в шлакоподобном компаунде для

вышеуказанных изотопов брались в 9,5 раз меньше (исходя из соотношения масс натрия и ШПК), чем приведены в таблице 5.2 для натрия.

При оценке класса РАО перерабатываемого ЩЖМТ способом НОАН величины активностей в цементном компаунде принимались в 13,5 раз меньше (исходя из соотношения масс натрия и цементного компаунда), чем приведенные в таблице для ЩЖМТ. Эти данные рассчитаны из соотношения величин веса переработанного натрия к весу натрия, приведенных в таблице 5.2 [52].

Таблица 5.2 – Удельная активность изотопов Cs-137 и Pu-239 в ЩЖМТ первого контура БР-10 и в иммобилизованном ЩЖМТ

Изотоп	ЩЖМТ первого контура, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом ТФО, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом НОАН, Бк/г
Cs-137	$8,7 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$
Pu-239	$2,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^1$

Полученные значения объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ БР-10 двумя вышеуказанными способами приведены в таблице 5.3. Исходный объем ЩЖМТ ИР БР-10 составляет 19 м^3 (18,4 т).

Класс РАО иммобилизованного ЩЖМТ и стоимость его захоронения определялись с использованием величин удельных активностей, приведенных в таблице 5.2. Стоимость иммобилизованного ЩЖМТ определяется умножением объема переработанного натрия из таблицы 5.3 на величину стоимости захоронения, приведенной в таблице 5.1 [52].

Таблица 5.3 – Результаты расчета объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ (без предварительной очистки) БР-10

Параметр	Способ ТФО	Способ НОАН
Объем, м ³ (масса, т)	47,5 (175,75)	241,3 (248,5)
Класс РАО	3	3
Стоимость захоронения, млн руб.	10,3	52,1

Стоимость захоронения иммобилизованного ЩЖМТ способом ТФО в ~4,8 раза меньше стоимости захоронения цементного компаунда, полученного при использовании процесса НОАН. Необходимо отметить, что в стоимость переработки натрия по способу НОАН на SUPERPHENIX не учитываются затраты на использование азота для разбавления выделяющегося водорода [52].

Третий класс РАО иммобилизованного ЩЖМТ определяется величиной суммарной активности изотопов альфа-нуклидов в ЩЖМТ ($2,1 \cdot 10^2$ Бк/г). Величина активности Cs-137 в иммобилизованного ЩЖМТ соответствует четвертому классу РАО.

5.3.2 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БН-350

Определение класса РАО иммобилизованного ЩЖМТ производилось по значениям удельной активности Cs-137 в ЩЖМТ, прошедшем очистку на сорбционных фильтрах, приведенным в источнике [34] ($1,0 \cdot 10^2$ Бк/г). Исходный объем ЩЖМТ БН-350 составляет 670 м³ (650 т).

Аналогично с подходом, изложенном в п. 5.3.1, при проведении оценки класса иммобилизованного ЩЖМТ способом ТФО величина активности в шлакоподобном компаунде для цезия-137 принималась в 9,5 раз меньшая, чем приведена в таблице 5.4 для исходного ЩЖМТ. При оценке класса РАО переработанного ЩЖМТ по способу НОАН величина активности в

цементном компаунде принималась в 13,5 раз меньшая, чем приведенная в таблице 5.4 для натрия.

Таблица 5.4 – Удельная активность изотопа Cs-137 в ЩЖМТ первого контура БН-350 и в иммобилизованном ЩЖМТ

Изотоп	ЩЖМТ первого контура, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом ТФО, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом NOAH, Бк/г
Cs-137	$1,0 \cdot 10^2$	10	7,4

В таблице 5.5 приведены расчетные оценки объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ БН-350 вышеуказанными способами.

Таблица 5.5 – Результаты расчета объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЩЖМТ (с предварительной очисткой) БН-350

Параметр	Способ ТФО	Способ NOAH
Объем, м ³ (масса, т)	1675 (6197,5)	8509 (8764,3)
Класс РАО	Ограниченное использование (не РАО)	
Стоимость захоронения, млн руб.	Ограниченное использование (не РАО)	

Благодаря проведению предварительной очистки теплоносителя (натрия) БН-350 конечный продукт переработки натрия не будет являться РАО. Требования законодательства РФ в области использования атомной энергии на дальнейшее обращение с полученным компаундом не распространяются. Однако хранение компаундов требует размещения в хранилищах. Размер хранилища определяется объемом компаундов. Объем шлакощелочного компаунда, полученного способом ТФО, в 5 раз меньше объема цементного компаунда, полученного способом NOAH [1], [4].

5.3.3 Оценка стоимости захоронения ЩЖМТ для БН-600

Определение класса РАО иммобилизованного ЩЖМТ производилось по усредненным значениям удельной активности Cs-137 и альфа-нуклидов в ЩЖМТ, приведенным в источниках [52], [56]:

- активность цезия-137 $3,0 \cdot 10^4$ Бк/г;
- суммарная активность альфа-нуклидов 1 Бк/г;
- активность натрия-22 $4,2 \cdot 10^4$ Бк/г.

Поскольку наибольший вклад в значение общей активности альфа-нуклидов в ЩЖМТ первого контура БН-600 вносят изотопы плутония [56], то в расчетах класса РАО учитывался Pu-239 [52]. Исходный объем ЩЖМТ БН-600 составляет примерно 710 м^3 (690 т).

Активность натрия-22, в виду сравнительного небольшого периода полураспада (2,5 года), не учитывалась в расчетах.

Аналогично с подходом, изложенном в п. 5.3.1, при проведении оценки класса иммобилизованного ЩЖМТ способом ТФО величина активности в шлакоподобном компаунде для цезия-137 принималась в 9,5 раз меньшая, чем приведена в таблице 5.6 для исходного ЩЖМТ. При оценке класса РАО иммобилизованного ЩЖМТ способом НОАН величины активностей в цементном компаунде принимались в 13,5 раз меньшие, чем приведенные в таблице для исходного ЩЖМТ.

Таблица 5.6 – Удельная активность изотопов Cs-137 и Pu-239 в ЩЖМТ первого контура БН-600 и в иммобилизованном ЩЖМТ способами ТФО и НОАН

Изотоп	ЩЖМТ, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом ТФО, Бк/г	Переработанный ЩЖМТ методом НОАН, Бк/г
Cs-137	$3,0 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$
Pu-239	1,0	0,1	0,07

В таблице 5.7 приведены расчетные оценки объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЦЖМТ БН-600 вышеуказанными способами.

Таблица 5.7 – Результаты расчета объемов, класса РАО и стоимости захоронения иммобилизованного ЦЖМТ БН-600

Параметр	Способ ТФО	Способ НОАН
Объем, м ³ (масса, т)	1770 м ³ (6549 т)	9017 м ³ (9287,5 т)
Класс РАО	4	4
Стоимость захоронения, млн руб.	130,9	666,9

Стоимость захоронения иммобилизованного ЦЖМТ в шлакоподобный компаунд способом ТФО в 5 раз меньше стоимости захоронения цементного компаунда, полученного при использовании способа НОАН.

Четвертый класс РАО иммобилизованного ЦЖМТ определяется величиной активности цезия-137 в ЦЖМТ ($3,2 \cdot 10^3$ Бк/г), которая в ~3 раза меньше активности исходного ЦЖМТ БН-600. После окончательного останова БН-600 величины активностей изотопов могут существенно отличаться от принятых в расчете [52].

Выводы по главе 5

Сравнительные оценки стоимости захоронения переработанного в шлакоподобный компаунд ЩЖМТ первого контура реакторов БР-10 и БН-600 для вариантов переработки ЩЖМТ способами ТФО щелочного металла и НОАН показали:

1. Стоимость захоронения переработанного ЩЖМТ способом ТФО в 5 раз меньше стоимости захоронения цементного компаунда, полученного при реализации способа НОАН;
2. Предварительная очистка радиоактивного ЩЖМТ от цезия-137 (на три порядка) позволяет получить компаунд, не являющийся РАО и не требующий особых условий хранения, учета и контроля;
3. Объем продукта ТФО в 2,5 раза больше исходного объема радиоактивного ЩЖМТ, объем цементного компаунда, полученного способом НОАН, в 15 раз больше исходного объема ЩЖМТ, что требует строительства дополнительных зданий для хранения;
4. Для реализации способа НОАН необходимы значительные объемы инертного газа для разбавления водорода (в 100 раз), что увеличивает стоимость переработки ЩЖМТ;
5. Для способа ТФО необходим шлак, который является отходом медеплавильной промышленности, стоимость которого определяется только затратами на транспортировку. Аргон многократно циркулирует по замкнутому контуру установки, что позволяет уменьшить затраты на его потребление (5–6 н.м³ для МИНЕРАЛ-100/150).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ обращения с отработавшим ЩЖМТ, загрязненным ртутью, и локализации выделяющейся ртути для обеспечения радиационной безопасности и экологической приемлемости объектов ядерной техники (БР-10). Разработанным способом переработано $4,5 \text{ м}^3$ отработавшего ЩЖМТ ИР БР-10, загрязненного ртутью.

2. Предложен способ газофазного окисления недренируемых остатков ЩЖМТ для перевода внутриреакторного оборудования в пожаровзрывобезопасное состояние для обеспечения радиационной безопасности и экологической приемлемости выводимых из эксплуатации объектов ядерной техники, утилизации и захоронения накопленных РАО ЩЖМТ. Способом газофазного окисления на ИР БР-10 переведено в пожаровзрывобезопасное состояние 18 ХЛО, вторая петля второго контура без демонтажа и разборки петли на отдельное оборудование, баки длительного хранения, сильфоны, трубопроводы.

3. Выполнено определение механической прочности и скорости выщелачивания цезия-137 из продукта твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ, отвержденного различными исполнениями данного способа (МАГМА-ТФО, МИНЕРАЛ) на соответствие требованиям НП-019-15.

Скорость выщелачивания цезия-137 для продукта ТФО в среднем составила $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ (допустимое значение $10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$); механическая прочность продукта ТФО составила 38,5 МПа (нормативное значение 4,9 МПа). Устойчивость к длительному пребыванию в воде (90 сут) для продукта ТФО составила 29,8 МПа, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51883-2002 (более 4,9 МПа).

4. Проведена сравнительная оценка стоимости переработки РАО натрия первого контура технологиями ТФО и НОАН для БР-10, БН-350 и БН-600.

Стоимость захоронения переработанного натрия по методу ТФО в 5 раз меньше стоимости захоронения цементного камня, полученного при использовании процесса НОАН.

Показано, что объем продукта по технологии НОАН в 15 раз больше исходного объема натрия, что требует строительства дополнительных сооружений для хранения. Также для реализации технологии НОАН необходимы значительные объемы инертного газа для разбавления водорода (в 100 раз), что увеличивает стоимость переработки ЩЖМТ. Для способа ТФО необходим шлак, который является отходом медеплавильной промышленности, а аргон многократно циркулирует по замкнутому контуру ($5\text{--}6 \text{ н.м}^3$ для МИНЕРАЛ-100/150).

5. На основании полученных данных целесообразно рекомендовать технологии пирохимической и газовой переработки отработавшего радиоактивного щелочного теплоносителя и его недренируемых остатков для реализации мероприятий этапа подготовки к выводу из эксплуатации реакторных установок типа БН. Данные технологии актуальны не только для РУ, ожидающих в обозримом будущем останова (БОР-60, БН-600), но и для эксплуатируемых ОИАЭ. Например, концепция вывода из эксплуатации БН-800 может быть дополнена практическими результатами по переработке радиоактивного натриевого теплоносителя, полученными на ИР БР-10. Также в концепциях вывода из эксплуатации строящихся (МБИР) и проектируемых (БН-1200) ОИАЭ могут быть использованы результаты настоящей диссертационной работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Смыков, В.Б. Переработка теплоносителя первого и второго контуров при выводе из эксплуатации реактора БН-350 / Смыков В.Б., Журин А.В., Легких К.Г., Алексеев В.В., Жданов В.П. // Известия вузов. Ядерная энергетика, 2023, № 3, С. 164—167.
2. Федеральный закон Российской Федерации от 21.11.1995 № 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии».
3. Общие положения обеспечения безопасности атомных станций. Требования безопасности. НП-001-15. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2016, 55 с.
4. Легких, К.Г. Инновационные технологии иммобилизации натриевого теплоносителя первых контуров реакторов на быстрых нейтронах и переработки ЖРО, образующихся в процессе их эксплуатации / Легких К.Г., Смыков В.Б. // Атомная Энергия, 2024, Т.137, вып. 1-2, С. 114–120.
5. Bouilly V. SUPERPHENIX Dismantling – Status and lessons learned / Bouilly V., Velon M., Rauber J.-C. e.a. // [Electronic resource]. — In: Proc. of Intern. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Developmen, Yekaterinburg, Russia, 26–29 July 2017. – Website of IAEA.
6. Settimo D. EDF REA-EDF SODIUM TREATMENT / Settimo D. // Материалы семинара на Белоярской АЭС, Заречный, 2019.
7. Патент 2746248 на группу изобретений, Российская Федерация [Электронный ресурс]. Устройство для быстрой и безопасной переработки остатков щелочных металлов в больших количествах / Табров А.А., Дмитриев В.В. – Официальный сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности». Режим доступа: в открытом доступе.

8. Смыков, В.Б. Проблемы вывода из эксплуатации быстрых реакторов и пути их решения на базе исследовательского реактора БР-10. / Смыков В.Б. // Известия вузов. Ядерная энергетика, 2022, № 2, С. 90–100.
9. Смыков, В.Б. Проблемы вывода из эксплуатации быстрых реакторов и пути их решения на базе исследовательского реактора БР-10 / Смыков В.Б. // Избранные труды АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», Обнинск, 2021, С. 390–405.
10. ГОСТ Р 52126-2003 Группа Ф59. Национальный стандарт Российской Федерации отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Дата введения 2004-07-01.
11. Патент 2682639 на группу изобретений, Российская Федерация [Электронный ресурс]. Способ обработки натрия, осажденного на элементах ядерного реактора, и способ промывки топливной кассеты ядерного реактора с использованием указанного способа обработки / Лакруа М., Лорсе Э., Перре К., Семонен Ж.-П. — Официальный сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности».
12. Скоморохова, С.Н. Отмывка оборудования от щелочных металлов составами на основе бутилцеллозоля / Скоморохова С.Н., Карабаш А.Г., Кочеткова Е.А. // ВАНТ. Серия: Ядерная техника и технология, 1991, № 6, С. 64–71.
13. Патент 2542729 на группу изобретений, Российская Федерация. Способ переработки радиоактивного щелочного металла / Хамьянов С.В., Нерозин Н.А., Шаповалов В.В., Ткачев С.В., Тогаева Н.Р., Подсобляев Д.А., Ермолов Н.А.
14. Патент РФ 2200991, Российская Федерация. Способ переработки щелочного металла, загрязненного радиоактивными примесями, и устройство для его реализации / Смыков В.Б., Кононюк М.Х., Лукьянов А.А., Багдасаров Ю.Е., Белинский В.С., Борисов В.В., Крючков Е.А., Кузин В.В., Поплавский В.М., Камаев А.А.

15. Vernhet, D. Decommissioning of PHENIX power plant / Vernhet D. // Отчет Комиссариата De la Recherche a L'industrie Cea Den, 2019.
16. Смыков, В.Б. Оптимизация твердофазной технологии переработки РАО щелочных теплоносителей на полномасштабном образце установки МИНЕРАЛ-100/150 / Смыков В.Б., Алексеев В.В., Легких К.Г., Жданов В.П. // Сб. тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения (ТЕПЛОФИЗИКА — 2024)», Обнинск, 16-19 апреля 2024. Обнинск: АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», С. 49–50. — Сайт АО «ГНЦ РФ – ФЭИ».
17. Смыков, В.Б. Разработка технологии переработки РАО щелочных теплоносителей методом твердофазного окисления / Смыков В.Б., Кононюк М.Х., Лукьянов А.А., Багдасаров Ю.Е., Белинский И.С., Крючков Е.А., Тymoш Б.С., Кузин В.В. // Избранные труды ФЭИ, 2001 – С. 64–67.
18. Ермолаев, Н.П. Непрерывный способ перевода радиоактивных отходов щелочных металлов в растворах щелочи методом разложения их амальгамы / Ермолаев Н.П., Шинкаркин В.Н., Борзов И.А., Смыков В.Б. // Известия вузов. Ядерная энергетика, 1998, № 1, С. 37—45.
19. Ластов, А.И. Отмывка аварийных ОТВС от щелочных металлов перед переработкой / Ластов А.И., Артамонов С.А., Малов Р.М., Самсонов М.Д., Ткачев С.В., Хамьянов С.В. // Избранные труды АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», 202 – С. 406–41.
20. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Учеб.пособие для ВУЗов. 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1997. 480с.
21. Кононюк, М.Х. Особенности переработки сплава «натрий-калий», загрязненного ртутью / Кононюк М.Х., Легких К.Г., Смыков В.Б. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы, 2023. – Вып.2 – С.231–237.
22. Кононюк, М.Х. Особенности переработки сплава «натрий-калий», загрязненного ртутью / Кононюк М.Х., Легких К.Г., Смыков В.Б. // Сб.

тезисов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения (Теплофизика – 2022)», 2022. – С.162–164.

23. Щепелев, Р.М. Состояние вывода из эксплуатации исследовательских ядерных установок / Щепелев Р.М., Мысовский А.А. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы, 2024 – Вып.2. – С.139–147.

24. Электронный ресурс: <https://www.ippe.ru/nuclear-power/fast-neutron-reactors>.

25. Нестеренко, В.Б. Физико-технические основы применения диссоциирующих газов как теплоносителей и рабочих тел атомных электростанций / Нестеренко В.Б. — Минск, Наука и техника, 1971, с. 312.

26. Джаксон, К.В. Жидкометаллические теплоносители под редакцией А.Е. Шейндлина / Джаксон К.В. — М: Издательство иностранной литературы, 1958, 353 с.

27. Руководства по безопасности при использовании атомной энергии «Рекомендации по порядку, методам и средствам контроля радиоактивных отходов в целях подтверждения их соответствия критериям приемлемости для захоронения». РБ-155-20, введено в действие 30 июня 2020 г.

28. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» – редакция от 04.12.2014.

29. Федеральные нормы и правила «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения». НП-093-14, утверждены Приказом Ростехнадзора от 15.12.2014 № 572 (редакция от 17.11.2017, № 481).

30. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-15. М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2015, 20 с.

31. Смыков, В.Б. Метод твердофазного окисления отработавшего ЩЖМТ. Соответствие критериям приемлемости для захоронения / Смыков В.Б., Легких К.Г., Трифанова Е.М., Раскач О.В. // Сб. тезисов XVI Международной

конференции «Безопасность АЭС и подготовка кадров», г. Обнинск, ИАТЭ, 2023. – С. 225–227.

32. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. ГОСТ Р 51883-2002. М.: Стандартиформ, 2005, 3 с.

33. Смыков, В.Б. Определение соответствия продукта твердофазного окисления отработавшего натриевого теплоносителя критериям приемлемости к длительному хранению / Смыков В.Б., Легких К.Г., Трифанова Е.М., Грушичева Е.А. // Сб. тезисов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов (Теплофизика 2024)», г. Обнинск, АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», С. 49–51.

34. Тажибаева, И.Л. Регуляторные аспекты и практика обращения с радиоактивными отходами в республике Казахстан / Тажибаева И.Л., Клепиков А.Х., Романенко О.Г., Блынский А.П. // Атомная Энергия — 2024. Т.137, вып. 1–2, С.106–114.

35. Легких, К.Г. Отработка технологий иммобилизации натриевого теплоносителя на ИР БР-10 и возможности применения технологий безопасного обращения с натрием 1-го контура и его недренируемыми остатками в отдельном оборудовании БН-350 / Легких К.Г., Смыков В.Б. // Сб. докладов отраслевой научно-технической конференции «Развитие технологии реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем (БН-2023)», Нижний Новгород, ОКБМ Африкантов, 2023. – С. 81–85.

36. Васильев, И.И. Установка переработки натриевого теплоносителя реакторной установки БН-350 / Васильев И.И., Плещенкова Л.К., Пугачев Г.Г., Ровнейко А.В. //1-я Международная выставка и конференция «Атомная энергетика и Промышленность» KazAtomExpo. 19-21 мая 2010 г. Астана Казахстан.

37. Патент 2138867 на изобретение, Российская Федерация. Способ отмывки оборудования от натрия / Штында Ю.Е., Корольков А.С., Паниковский К.В.
38. Патент 2327611 на изобретение, Франция. Способ очистки элементов, загрязненных натрием, особенно радиоактивным, и установка для осуществления способа.
39. Патент 4254089 на изобретение, США. Утилизация отходов щелочных металлов.
40. Смыков, В.Б. Газофазное окисление как метод нейтрализации недренируемых остатков ЩЖМТ в оборудовании / Смыков В.Б., Легких К.Г. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы, 2022, вып. 4, с. 145—148.
41. Plane, J.M.C. Theoretical and experimental determination of the lithium and sodium superoxide bond dissociation energies / Plane J.M.C., Rajasekhar B. // J.Phys.Chem. 1989, 93, pp.3141–3145.
42. Plane, J.M.C. Kinetic Investigation of the reactions $\text{Na} + \text{O}_3$ and $\text{NaO}_2 + \text{O}_3$ over the temperature range 207–377 K / Plane J.M.C., Nien C.-F., Allen M.R., Helmer M. // J.Phys.Chem. 1993, 97, pp.4459–4467.
43. Ефимов, А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. — Л.: Химия, 1983, 392 с.
44. Патент 2794139 на изобретение, Российская Федерация [Электронный ресурс]. Способ перевода оборудования с недренируемыми остатками щелочного металла во взрывопожаробезопасное состояние и устройство его осуществления / Смыков В.Б., Пронин А.А., Легких К.Г. — Официальный сайт ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности».
45. Тажибаева, И.Л. Обращение с натриевым теплоносителем реактора на быстрых нейтронах БН-350 / Тажибаева И.Л., Пустобаев С.И., Жантикин Т.М. и др. — Алматы: Изд-во «Glory K ltd», 2010, 320 с.
46. Федеральные нормы и правила «Обеспечение безопасности при выводе из эксплуатации объектов использования атомной энергии. Общие

требования. НП-091-14, утверждены Приказом Ростехнадзора от 11.12.2018 № 610.

47. Санитарные правила СП ВЭ БАС-07 СП 2.6.1.2205-07 «Обеспечение радиационной безопасности при выводе из эксплуатации блока атомной станции», Постановление Главного государственного санитарного врача РФ, от 28.05.2007 № 29.

48. Федеральные нормы и правила «Правила обеспечения безопасности при выводе из эксплуатации исследовательских ядерных установок». НП-028-16, Приказ Ростехнадзора от 04.04.2017 № 108.

49. Руководства по безопасности при использовании атомной энергии «Рекомендации по обоснованию выбора варианта вывода из эксплуатации объектов использования атомной энергии». РБ-153-18, утверждено приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 29 декабря 2018 г. № 666.

50. Руководства по безопасности при использовании атомной энергии «Рекомендации по разработке концепции вывода из эксплуатации объекта использования атомной энергии». РБ-008-21, утверждено приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 30 июля 2021 г. № 265.

51. Тыклеева, К.В. Расчетное моделирование устройства для утилизации натрия быстрых реакторов / Тыклеева К.В., Уляхин С.М., Грабежной В.Н., Забродская С.В., Легких К.Г., Смыков В.Б. // Сб. тезисов научно-технической конференции «Нейтронно-физические проблемы атомной энергетики (Нейтроника-2024)», г. Обнинск, АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», 2024 г. – С.46–47.

52. Долгих, В.П. Оценка стоимости окончательного захоронения радиоактивных отходов кондиционированного разными способами натрия первого контура быстрых реакторов / Долгих В.П., Забродская С.В., Лебедева О.М., Попов Э.П., Смыков В.Б. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы, 2020, вып. 2, С. 96–103.

53. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности. ОСПОРБ- 99/2010. Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10.
54. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов. Постановление правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069. Москва.
55. О первоначальном установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов (зарегистрировано в Минюсте России 21.05.2013 № 28445) Приказ Минприроды России от 13.03.2013 № 89.
56. Носов, Ю.В. Особенности вывода из эксплуатации быстрых реакторов БН-350, -600 / Носов Ю.В., Ровнейко А.В., Ташлыков О.Л., Щеклеин С.Е. // Атомная энергия, 2018, Т.125, вып.4, с. 195–200.