

На правах рукописи

ЛОБАНОВ Николай Сергеевич

**СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННОСТОЙКИХ
ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ КОНСЕРВАНТОВ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

05.14.03 – «Ядерные энергетические установки, включая проектирование,
эксплуатацию и вывод из эксплуатации».

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор

Москва 2008

Работа выполнена в Российском научном центре «Курчатовский институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор технических наук,
первый заместитель директора Центра
Я.И. Штромбах

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: доктор технических наук,
главный научный сотрудник
Ю.С. Виргильев

доктор химических наук,
заведующий лабораторией
С.А. Кулюхин

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ФГУП НИКИЭТ им. Н.А. Доллежала

Защита состоится 24 декабря 2008 г. в 16 час. 30 мин.

на заседании диссертационного совета Д212.130.04 МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
МИФИ, д. ф.-м.н., профессор

И.И.Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Долговременная и гарантированная изоляция радиоактивных отходов (РАО) от биосферы является весьма важной проблемой, от решения которой зависит экологическая обстановка в районе их захоронения. Среди задач, до сих пор не получивших окончательного решения, следует выделить разработку промышленных методов отверждения различных типов РАО в целях получения механически, химически и радиационно-стойких композиций.

При выполнении настоящей работы основное внимание было уделено вопросам консервации реакторного графита, изделий из металла, водно-солевых концентратов, полученных при переработке среднеактивных и низкоактивных отходов (САО и НАО), шламов после фильтрации и химической обработки растворов, отработавших сорбентов радионуклидов из водных растворов. Одним из широко используемых способов консервации САО и НАО является битумирование. К достоинствам этого процесса относятся непроницаемость, пластичность, достаточная химическая инертность, невысокая стоимость. Однако сравнительно низкая теплопроводность битумных продуктов заставляет уменьшать объемную активность поступающих на битумирование отходов, а горючесть этого материала ограничивает включение нитрит-нитратных отходов и требует учитывать возможность пожаров и взрывов.

В последнее время особое внимание уделяется разработке процессов, в которых битум заменяют искусственными полимерами. Метод полимеризации оказался достаточно удобным для фиксации отработанных сорбентов радионуклидов. Для его осуществления возможно использование аппаратного оформления, подобного при битумировании.

Наиболее простым способом отверждения радиоактивных отходов является заключение их в цементы. Процесс цементирования привлекает простотой аппаратных решений и низкой стоимостью. Однако значительная пористость отвержденных таким образом РАО приводит к вымыванию радионуклидов, что ограничивает возможность применения цементирования для консервации РАО.

Для усовершенствования метода цементирования в мировой практике предложены варианты изменения неорганической матрицы и цементов до-

бавкой различных глин, имплантированием полимерными материалами. Несмотря на ряд предложенных и практически осуществляемых способов консервации радиоактивных отходов с использованием полимеров, работы в этом направлении не нашли своего окончательного решения.

Наиболее приемлемой с технической точки зрения является полимер-минеральная матрица (ПММ) на основе эпоксидного компаунда холодного отверждения “Атомик”, выпускаемого ЗАО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» по ТУ 2257-998-18826195-01 (низкая стоимость, доступность, простота аппаратного оформления). Однако прямое применение “Атомик” для консервации деталей из реакторного графита и металлов на воздухе и в водной среде, а также водно-солевых РАО и сорбентов радионуклидов во влажном состоянии затруднено (или невозможно) по техническим соображениям.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось создание рецептур радиационностойких полимерминеральных консервантов, определение их радиационной стойкости и разработка способов консервации САО и НАО.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- разработаны методики исследования эксплуатационных свойств и радиационной стойкости полимерных консервантов;
- разработаны методики исследования радиационной стойкости и радиоактивной загрязненности объектов, подлежащих консервации (на примере реакторного графита);
- исследовано влияние на радиационную стойкость и эксплуатационные свойства компаунда “Атомик” содержания отвердителя, минеральных наполнителей, модифицирующих добавок, условий отверждения и эксплуатации;
- исследованы компаунды, предложенные в качестве консервантов РАО, на реальных радиоактивно-загрязненных твердых (реакторный графит) РАО и солевых концентратах от переработки РАО.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Впервые в РФ проведены радиационные испытания компаунда “Атомик” в широком диапазоне доз гамма-облучения (до дозы 30000 Мрад), что соответствует времени хранения 500-1000 лет для РАО средней активности. Установлено, что компаунд “Атомик”:

- является высокорadiационностойким материалом;

- определены диапазоны доз облучения, в которых улучшаются эксплуатационные свойства при воздействии гамма-облучения;
- введение в компаунд “Атомик” наполнителей (маршалит, сажа) не ухудшает, а в ряде случаев улучшает его эксплуатационные свойства (увеличивает прочность, уменьшает радиационное газовыделение, термическую и радиационную усадку).

2. Впервые исследовано влияние минеральных и технологических добавок к компаунду “Атомик” и показана возможность его модифицирования с целью создания полимерминеральной матрицы (ПММ) для консервации радиоактивных отходов. Получены экспериментальные зависимости влияния содержания указанных добавок, температуры и времени отверждения, дозы облучения, внешней среды на важнейшие эксплуатационные характеристики ПММ – модуль упругости, предел текучести, прочность при сжатии и температура стеклования.

На основании результатов исследований предложены рецептуры ПММ и технология ее применения, которая может быть рекомендована:

- для консервации реакторных графитовых колец (в сухой и влажной среде); металлических поверхностей и объектов, находящихся в воде, подвергающихся воздействию гамма-облучения;
- водно-солевых радиоактивных концентратов и сорбентов радионуклидов из водных растворов, находящихся во влажном состоянии;
- определены составы компаундов, предназначенных для проведения работ по бетонированию в воде (в том числе затопленных реакторных отсеков атомных подводных лодок).

3. Показана возможность использования ПММ для создания на поверхностях металлических изделий, загрязненных радионуклидами, радиационностойких консервирующих пленочных покрытий. Покрытия могут наноситься на поверхность на воздухе и в воде.

4. Разработаны рецептуры приготовления ПММ и методики для консервации графитов, водно-солевых жидких радиоактивных отходов (ЖРО), отработанных сорбентов солевых растворов; имеется положительный опыт их применения в РНЦ “Курчатовский институт”. По результатам исследований получен патент на изобретение.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования эксплуатационных свойств и радиационной стойкости компаунда “Атомик”.
2. Создание полимерминеральной матрицы для захоронения РАО и исследование ее радиационных характеристик.
3. Методы консервации твердых (графит, металлы) (ТРО) и жидких радиоактивных отходов (ТРО и ЖРО).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 139 стр., включая 23 рисунка и 18 таблиц.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных конференциях и семинарах: Technical Committee Meeting on the Investigation of the Irradiation Stability of Graphite and Supplied Compound in the Process of Graphite Core RBMK-Reactor Decommissioning, Manchester, United Kingdom, 1999; Всероссийский семинар «Разработка технологии захоронения графитовых блоков кладки реактора РБМК после вывода его из эксплуатации», г. Сосновый бор, 2001 г.; Всероссийская конференция союза материаловедческих обществ России «Новые функциональные материалы и экология», г. Звенигород, 2002 г.; 4 Международная конференция «Разработка материала покрытия и технологии ремонта облицовки бассейна выдержки отработавшегося ядерного топлива АЭС», г. Москва, 2004 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ, включая 4 работы в рецензируемых ВАК журналах и патент на изобретение № 2295787 от 20 марта 2007.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана краткая оценка состояния работ по обращению с реакторными отходами различного типа. Показаны недостатки различных способов консервации РАО.

Первая глава диссертации посвящена исследованию радиационной стойкости компаундов на основе эпоксидных смол для иммобилизации твердых и жидких РАО.

Приведенные результаты исследования радиационной стойкости компаунда «Атомик» подтверждают правильность выбора его в качестве радиационностойкой полимерной составляющей полимерминеральной матрицы для консервации РАО. Химический состав компонентов компаунда «Атомик», содержащих ароматические и алифатические группы, давал основание предположить его высокую его радиационную стойкость, что было подтверждено приведенными в работе результатами исследований.

Выпускаемый ЗАО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» компаунд холодного отверждения «Атомик» (ТУ 2257-998-18826195-01) состоит из двух составляющих – смоляная часть и отвердитель, при смешивании их образуется твердый полимер. Смоляная часть состоит из диановой смолы ЭД-20 (90%), алифатической смолы и модификатора – эфира дикарбоновой кислоты. Отвердитель включает в себя смолу Л-19 с добавками салициловой кислоты, бензилового спирта и фурфурола.

Результаты исследования радиационного газовыделения, изменения массы, теплостойкости, термостойкости, физико-механических свойств (при сжатии и растяжении) исходных и облученных образцов исследованных рецептур, представленные в виде зависимостей от дозы облучения указанных характеристик, характеризуют компаунд «Атомик» как радиационностойкий полимерный материал. Например, радиационная стойкость компаунда «Атомик» (исследованная на радиационное газовыделение) на порядок превосходит радиационную стойкость кремнийорганического консерванта «Экор».

Исследования радиационной стойкости компаундов проводили в РИЦ «Курчатовский институт» на гамма-установках ГУТ-200М и РХМ-γ-20.

Для обоснования использования компаунда «Атомик» в качестве полимерной составляющей ПММ были определены основные параметры этого материала, характеризующие возможность применения компаунда «Атомик» в качестве консерванта РАО: температура стеклования, прочность и модуль упругости при сжатии, радиационно-химический выход газов радиолиза.

Температура стеклования компаунда «Атомик». Важные для практики результаты были получены при исследовании влияния температуры и времени отверждения на температуру стеклования компаунда «Атомик». Температура стеклования соответствует температуре, при которой полимерный материал переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое (резиноподобное) состояние. По результатам таких исследований установлено, что оптимальное содержание отвердителя в компаунде «Атомик» соответствует 38-50 мас. частей на 100мас. частей смолы. Установившееся при отверждении (температура 20 °С) значение температуры стеклования компаунда равно составляет 52÷55 °С. С увеличением дозы облучения температура стеклования увеличивается в результате процессов радиационного сшивания.

Радиационная стойкость компаунда «Атомик». Исследования влияния гамма-облучения на прочностные характеристики при сжатии отвержденных до равновесного состояния при комнатной температуре образцов компаунда «Атомик» без наполнителя проведены до дозы гамма-облучения 15000 Мрад и с наполнителем до дозы облучения 30000 Мрад. Среда облучения – воздух. Наполнителем была сажа в количестве 25 мас. частей на 100 мас. частей смолы. Доза облучения 30000 Мрад соответствует дозе облучения, получаемой материалами примерно за 500-1000 лет в месте захоронения средне и низкоактивных РАО. Результаты исследования приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Изменение прочностных характеристик образцов компаунда «Атомик» с сажевым наполнителем, испытанных на сжатие, от дозы облучения

№ п/п	Доза облучения, Мрад	Прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Статический модуль упругости, МПа
1	0	75±8	32±3	875±87
2	700	75±8	30±3	940±94
3	7000	80±8	17±2	1200±120
4	10000	77±8	17±2	1300±130
5	15000	82±8	10±1	–
6	25000	25±8	2,5±0,3	1000±100
7	30000	19±2	2,5±0,3	760±76

Таблица 2

Изменение прочностных характеристик образцов компаунда «Атомик»
без наполнителя, испытанных на сжатие, от дозы облучения

№ п/п	Доза облучения, Мрад	Прочность, МПа	Деформация разрушения, %	Статический модуль упругости, МПа
1	0	более 70	более 50	450±45
2	700	более 70	более 45	470±47
3	7000	80±8	10±1	1000±100
4	10000	75±8	10±1	1150±115
5	15000	70±7		

Установлено, что до дозы облучения 15000 Мрад в образцах компаунда с сажевым наполнителем и без него увеличивается прочность, модуль упругости и снижается деформация разрушения, т. е. преобладают процессы радиационного сшивания. При дозах облучения более 15000 мрад в образцах компаунда с сажевым наполнителем уменьшается прочность, модуль упругости, деформация разрушения, что связано с преобладанием процессов радиационной и радиационно-окислительной деструкции.

Радиационное газовыделение из компаунда «Атомик». Эксперименты по облучению образцов компаунда «Атомик» в герметичном ампульном устройстве, заполненном воздухом при атмосферном давлении, показали, что происходят два процесса – радиационное окисление образца кислородом воздуха, сопровождающееся уменьшением давления в свободном объеме устройства, и радиационное газовыделение из облучаемого материала, сопровождающееся увеличением давления газовой среды в герметичном объеме устройства (рис. 1).

На первом этапе облучения преобладает процесс радиационного окисления. После израсходования кислорода воздуха в газовой среде герметичного объема устройства на окисление образца компаунда следует рост давления в ампульном устройстве, который обусловлен только радиационным газовыделением.

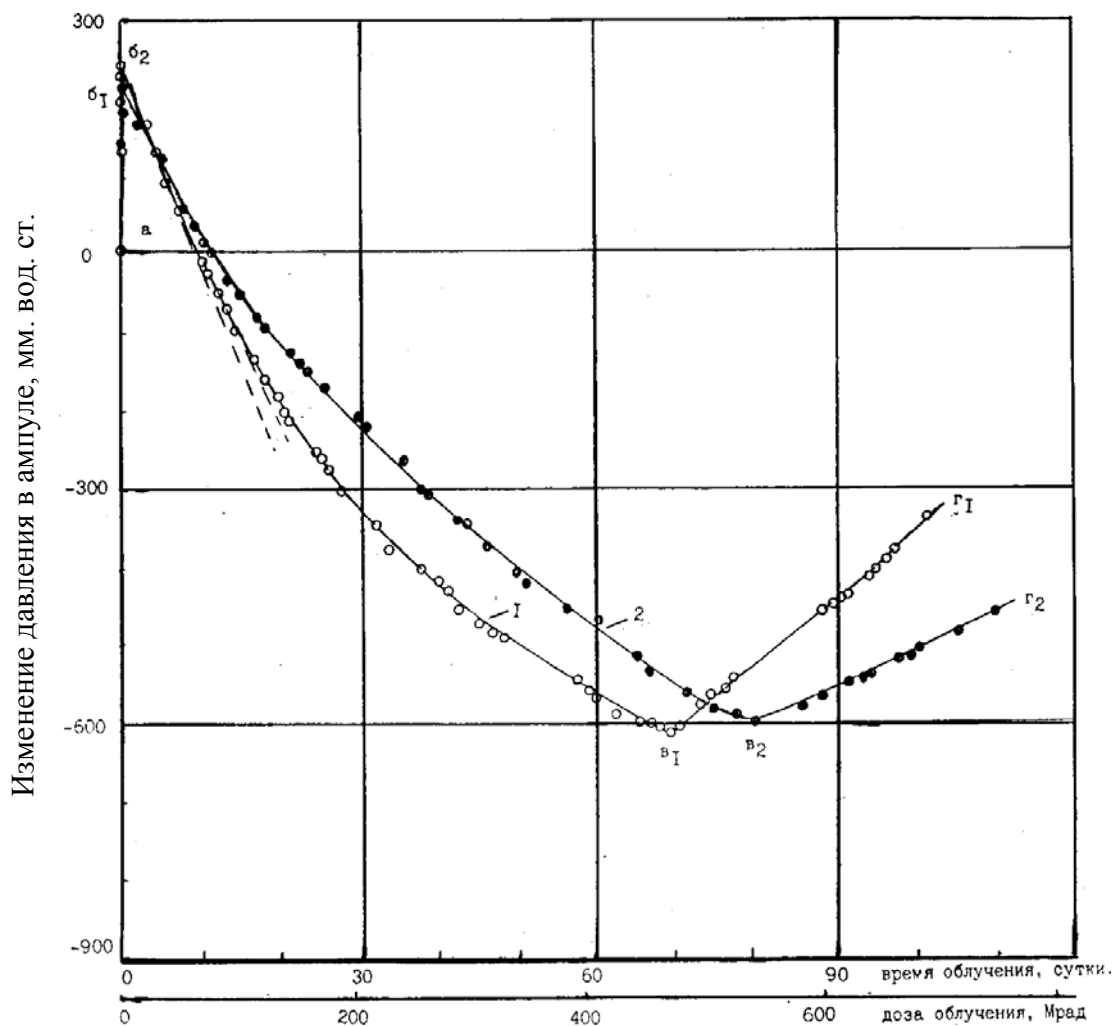


Рис. 1. Кинетика изменения давления в герметичном ампульном устройстве с образцом компаунда «Атомик» в процессе гамма-облучения:

1 – образец компаунда без наполнителя в виде стержня диаметром $d = 10,07$ мм, длиной $l = 132,1$ мм и массой $m = 12,2376$ г; 2 – образец компаунда с наполнителем в виде стержня ($d = 10,31$ мм, $l = 118,5$ мм, $m = 14,3303$ г). Начальная среда облучения – воздух при атмосферном давлении, свободный объем ампулы 165 см^3 , мощность дозы облучения 80 рад/сек , температура облучения $T_{\text{обл}} = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

В тех экспериментах, когда свободный объем ампульного устройства с образцами компаунда «Атомик» был откакумирован, при γ -облучении давление газов радиолиза в нем росло пропорционально дозе облучения (рис. 2).

При испытании получено, что радиационно-химическое газовыделение из компаунда «Атомик» с наполнителем в среде, обедненной кислородом, в 1,8 раза меньше (составляет $8,5 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{рад}$), чем из того же компаунда без наполнителя (составляет $1,56 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{рад}$). Также и скорость радиационно-химического поглощения кислорода образцом компаунда «Атомик» с наполнителем в начале облучения (0-50 мрад) в 1,5 раза меньше, чем без него.

Радиационно-химический выход газообразных продуктов радиолиза в вакууме составляет $12 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{рад}$, т.е. выше, чем при испытаниях того же

материала в воздушной среде после значительного выгорания кислорода воздуха в свободном объеме ампулы ($8,5 \times 10^{-10}$ см³/г·рад). Хроматографическим анализом установлен состав газообразных продуктов радиолиза, выделенных в откакумированный объем ампулы при облучении компаунда «Атомик» до дозы 300 Мрад (табл. 3). Основным газообразным продуктом радиолиза является водород (более 95%) и незначительное количество метана.

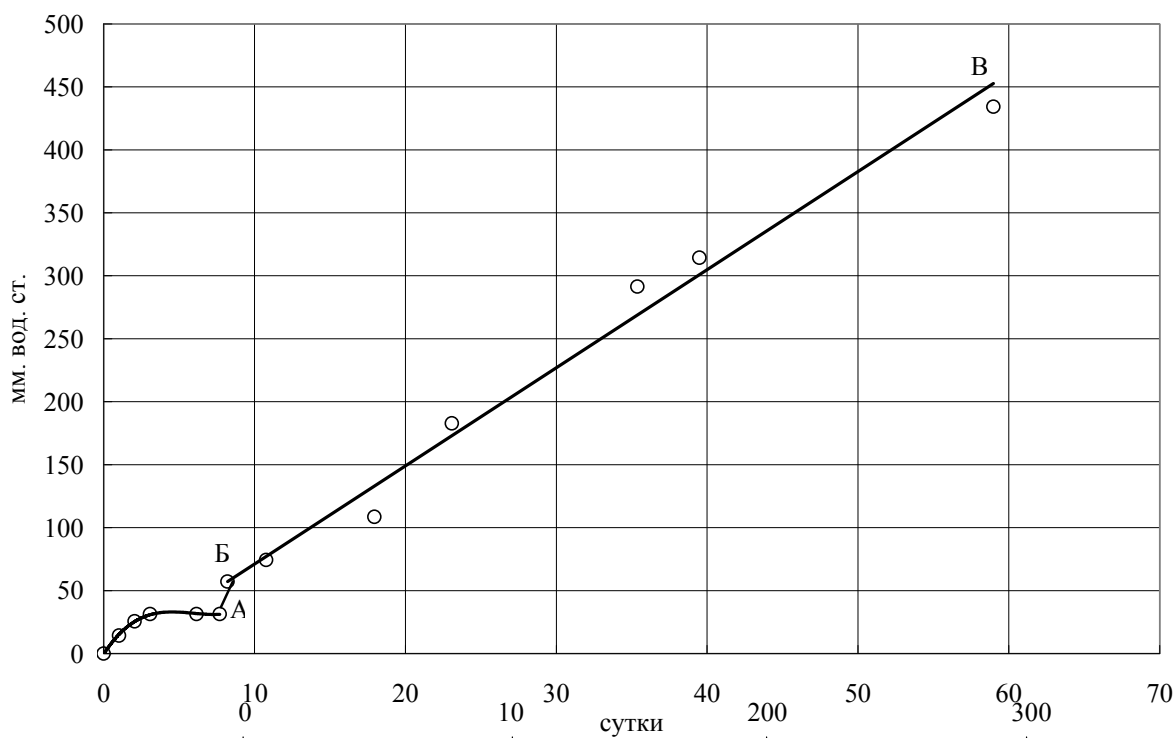


Рис. 2. Кинетика изменения давления в откакумированном (10^{-2} мм. рт. ст.) герметичном ампульном устройстве с образцом компаунда «Атомик» с наполнителем (сажа) без облучения (О–А) и при γ -облучении (А–Б–В): $d = 11$ мм, $l = 115$ мм, $m = 14,7725$ г, мощность дозы облучения 5,8 Мрад/сут, $T_{\text{обл}} = 20 \pm 2$ °С

Таблица 3

Состав газов радиолиза выделенных из компаунда «Атомик» после облучения в вакууме до дозы 300 Мрад

№ измерения	H ₂ , % об.	O ₂ , % об.	N ₂ , % об.	CO, % об.	CH ₄ , % об.	CO ₂ , % об.
1	98,6	нет	следы	нет	1,4	нет
2	95,5	нет	нет	нет	4,	нет
3	97,9	нет	нет	нет	2,1	нет
4	96,7	нет	нет	нет	3,3	нет

Влияние содержания активного разбавителя и наполнителей на эксплуатационные, термомеханические свойства и радиационную стойкость ПММ.

В результате исследования радиационного газовыделения из компаунда «Атомик» было установлено, что этот материал характеризуется низким радиационно-химическим выходом газов радиолиза, а следовательно обладает высокой радиационной стойкостью. Введение в компаунд «Атомик» минерального наполнителя (сажа), не разрушающегося при воздействии гамма-облучения, привело к значительному уменьшению радиационного газовыделения ввиду того, что в единице массы компаунда с минеральным наполнителем доля полимерной составляющей стала меньше. Можно предположить, что сажа выполняет также роль сорбента газов радиолиза. Было предложено при создании полимерного консерванта для РАО в качестве связующего использовать компаунд «Атомик», а в качестве минеральных наполнителей – маршалит (пылевидный кварц), бентонит и цемент.

Для консервации раздробленных фрагментов графитовых реакторных колец, просыпей и других мелких радиоактивных фрагментов, помещенных в емкости, путем пропитки их компаундом без использования перемешивания, необходимо, было создать низковязкий консервант. Для снижения вязкости компаунда с минеральными наполнителями предложено ввести в его состав дополнительное количество активного разбавителя фурфурола, обладающего высокой смачиваемостью, малой вязкостью, способностью химического со- вмещения со смоляной частью «Атомика» и характеризующегося высокой радиационной стойкостью.

Предварительные эксперименты показали, что заполнение емкости с фрагментами графитовых колец компаундом «Атомик» с добавками цемента и маршалита самотеком или под давлением не приводило к качественному заполнению пустот. Эта задача была решена введением в компаунд 10 мас. частей фурфурола.

Присутствие конденсационной воды в компаунде оказывает пластифицирующее воздействие, снижая температуру стеклования и прочность. Для связывания этой конденсационной воды вводили цемент (марка 500).

Полимерный компаунд на основе «Атомик» с минеральными и пластифицирующими добавками был назван полимерминеральной матрицей.

Оптимальное содержание в ПММ минеральных добавок и фурфурола было определено на основании результатов исследований влияния этих добавок на технологические и эксплуатационные параметры компаунда «Атомик»: вязкость, температура стеклования, предел прочности и др.

Рецептуры ПММ в работе имеют условное обозначение. Например, рецептура состава 100-38-50 м-50б-10ф означает, что на 100 мас. частей смоляной части компаунда «Атомик» приходится 38 мас. частей отвердителя, по 50 мас. частей маршалита и бентонита, 10 мас. частей фурфурола.

Из полученных результатов следует, что температура стеклования компаунда состава 100-50-0 при установившейся степени отверждения (при 20 °С) на 4 °С выше, чем компаунда состава 100-50-10ф. Введение в состав компаунда 100-50-10ф цемента в количестве 50 мас. частей на 100 мас. частей смолы привело к повышению установившегося значения температуры стеклования на 3 °С, что свидетельствует о связывании цементом конденсационной воды.

При гамма-облучении компаундов состава 100-50-0 и 100-38-0 изменение температуры стеклования (T_g) с ростом дозы облучения практически одинаково. При дозе 3600 Мрад T_g этих компаундов увеличивается на 6 °С. Однако оказалось, что при той же дозе облучения увеличение T_g в компаунде 100-50-10ф составляет 14 °С, а в компаунде 100-38-10ф – 29 °С. Введение фурфурола в компаунд способствует процессам радиационного сшивания.

Влияние на физико-механические свойства и радиационную стойкость введенных в состав полимерминеральной матрицы цемента, маршалита, бентонита

Добавка цемента к фурфуролсодержащим композициям ПММ позволяет связать конденсационную воду, которая проявляет пластифицирующий эффект, снижая тем самым температуру стеклования компаунда. Исследование физико-механических свойств фурфуролсодержащих компаундов с добавками цемента показало, что введение цемента в эти композиции способствует значительному увеличению их предела прочности и модуля упругости. Добавки маршалита и бентонита (в рекомендованных количествах) в компа-

унды, содержащие фурфурол и цемент, не уменьшают их прочности на сжатие, но приводят к увеличению статического модуля упругости. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние минеральных наполнителей на физико-механические свойства и температуру стеклования ПММ

Состав ПММ	Прочность, МПа	Статический модуль упругости, МПа	Температура стеклования, °С
100-50-10Ф	34 ± 3	600 ± 60	50 ± 1
100-50-10Ф-50Ц	60 ± 6	1200 ± 120	53 ± 1
100-50-10Ф-50Ц-50М	60 ± 6	1500 ± 150	52 ± 1
100-50-10Ф-50Ц-50Б	50 ± 5	1600 ± 160	52 ± 1

Влияние на физико-механические свойства полимерминеральной матрицы температуры и времени отверждения.

Исследования кинетики отверждения компаундов (по температуре стеклования) при 20° в течение двух лет показали, что их термомеханические свойства после ~300 суток были стабильными. При этом температура стеклования компаундов определяется не только временем, но и температурой отверждения. Повышение температуры отверждения приводило к увеличению степени сшивания и сопровождалось увеличением температуры стеклования и сокращением времени достижения стабильного состояния полимера.

При изучении влияния температуры отверждения на физико-механические свойства образцов состава 100-50-10ф-50ц-50м, отвержденных в течение двух лет при 20 °С и дополнительно прогретых после этого срока отверждения в течение 13 сут при 130 °С, установлено, что дополнительный прогрев привел к увеличению предела их прочности при сжатии с 60 МПа до 85 МПа.

Вторая глава посвящена вопросам использования ПММ для захоронения облученного реакторного графита. Актуальность этой проблемы состоит в том, что независимо от срока службы реактора РБМК (30 лет) необходимо подготовить документацию по захоронению графитовой кладки. В работе рас-

смотрены особенности захоронения реакторного графита кладок уран-графитовых реакторов. Приведены методики и результаты исследования реакторного графита на предмет оценки радиоактивной загрязненности. В качестве объекта захоронения исследовались блоки графитовой колонны, загрязненные продуктами деления в результате разгерметизации ТВС (третий энергоблок ЛАЭС).

Основной вклад в радиоактивное загрязнение графита в отсутствие загрязнения ^{137}Cs и других изотопов вносит изотоп ^{60}Co , причем величина удельной активности оказалась примерно одинаковой как с наружной поверхностью блоков, так и с внутренней (со стороны отверстия в блоке).

При исследовании выщелачивания радионуклидов из реакторного графита в дистиллированной воде согласно ГОСТ29114-91 и методики МАГАТЭ показано, что γ -активность дистиллированной воды значительно повысилась за время эксперимента. Повышение температуры воды до $50\text{ }^\circ\text{C}$ усиливало процесс выщелачивания радионуклидов (рис. 3).

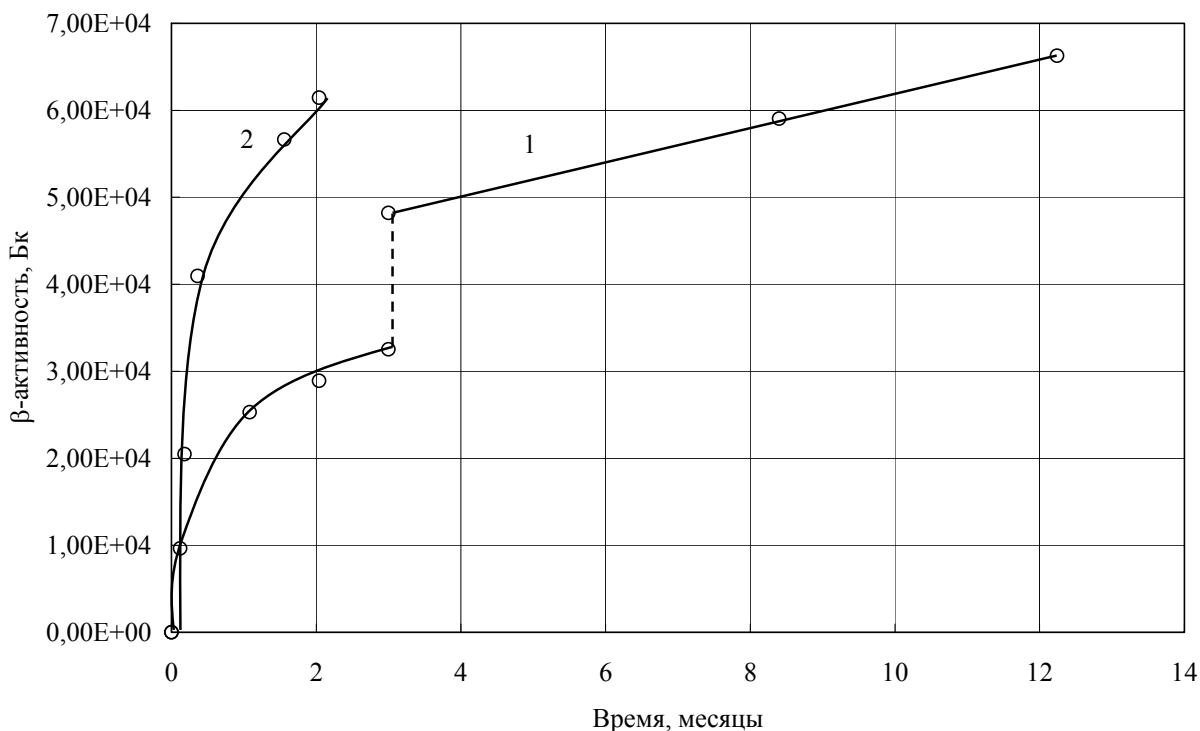


Рис. 3. Выщелачивание β -активности из не покрытых консервантом образцов реакторного графита при комнатной температуре (кривая 1) и при $50\text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 2). Скачек активности на кривой 1 обусловлен подкислением водного раствора

Из законсервированных образцов реакторного графита методом вакуумной пропитки или созданием на их поверхности тонкого ($0,5\text{ мм}$) защитного по-

лимерного слоя (на основе компаунда «Атомик») выщелачивания в воде не было обнаружено.

Третья глава посвящена вопросам консервации поверхностей металлических изделий покрытиями на основе ПММ.

Для определения возможности использовать компаунд «Атомик» в качестве защитного полимерного покрытия поверхностей металлических изделий в радиационных условиях было исследовано влияние дозы гамма-облучения на параметры, определяющие эксплуатационные свойства такого покрытия.

Испытания адгезионной прочности полимерного покрытия на основе компаунда «Атомик» (состав 100-38-0) к металлической поверхности (полированная поверхность образцов из алюминия, циркония, коррозионно-стойкой стали и стали ст-3) на отрыв показали, что величина прочности практически не зависит от марки металла и составляет для полированной поверхности 8,5–9,7 МПа, но существенно зависит от шероховатости металлической поверхности.

В результате испытаний установлено, что с увеличением дозы облучения (исследовано до дозы 2700 Мрад) адгезионная прочность возрастала, независимо от материала склеиваемых металлических образцов. Придание шероховатости поверхности металлических образцов в результате высокотемпературного окисления привело к увеличению прочности на отрыв для образцов из циркония почти в два раза.

Испытания на сдвиг при растяжении были проведены на образцах из коррозионно-стойкой стали с полированной поверхностью (исходные и облученные до дозы 1800 Мрад), склеенные консервантом без наполнителя (состав 100-38-0). Отверждение клеевого слоя происходило при температуре 20 °С в течение 120 сут. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что облучение до дозы 1800 Мрад образцов, испытанных на сдвиг, привело к увеличению прочности и деформации разрушения. Этот эффект может быть объяснен процессами радиационного сшивания в консерванте при облучении.

Большое практическое значение имеет возможность использования ПММ для проведения работ по герметизации и склеиванию в воде металличе-

ских элементов. В связи с этим были проведены испытания образцов, склеенных в воде ПММ состава 100-50-10ф-50ц-50м. Отверждение клеевого соединения образцов происходило в воде при температуре 20 °С в течение 1 года. В результате испытаний было установлено, что адгезионная прочность клеевого слоя, нанесенного в воде на полированную поверхность коррозионно-стойкой, стали составляет 11 ± 1 МПа.

Таблица 5

Результаты испытания на сдвиг клеевых соединений плоских образцов

Консервант	Термообработка (температура, время)	Доза облучения, Мрад	Склеиваемые металлические образцы	Прочность на сдвиг, МПа	Деформация разрушения при сдвиге, %
100-38-0	20 °С 120 сут	0	Коррозионно-стойкая сталь	$2,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$
100-38-0	20 °С 120 сут	1800	Коррозионно-стойкая сталь	$4,3 \pm 0,2$	6 ± 2

Результаты исследований показали возможность использования ПММ данного состава для проведения работ по герметизации, нанесению компаунда на металлическую поверхность непосредственно в воде.

Четвертая глава посвящена применению полимерминеральной матрицы для консервации жидких РАО.

Характерной особенностью полимерминеральной матрицы для консервации водно-солевых концентратов от переработки ЖРО является наличие в ее составе цемента и минеральных добавок (маршалит, бентонит и др.). Введение воды в рецептуру компаунда или получение его в воде показало, что вода оказывает пластифицирующее действие, снижая температуру стеклования, причем с увеличением дозы облучения этот эффект проявляется в большей степени. Для компаундов состава 100-50-10ф-50ц-50м и 100-50-10ф-50ц-50м-50в в необлученном состоянии различие T_g составило 2 °С, а после облучения до дозы 3600 Мрад – 4 °С.

При получении и отверждении компаунда 100-50-10ф-50ц-50м в воде температура стеклования была ниже на 10 °С температуры стеклования ком-

паунда такого же состава, полученного на воздухе. При дозе облучения 3600 Мрад это различие составило 14 °С. Время отверждения компаундов - 2 года, температура 20 °С

Наличие воды в компаунде, видимо, препятствует процессам радиационного отверждения ввиду того, что кислородные радикалы, образующиеся при радиоллизе воды и гидратных связей в цементе, блокируют процессы радиационного сшивания. В работе показано, в частности, для образцов состава 100-50-10ф-50ц-50м, отвержденных и облученных в водной и воздушной средах до дозы 4000 Мрад, происходит непрерывный рост предела прочности, предела текучести и модуля упругости с ростом дозы облучения. Увеличение прочности и модуля упругости облученных в воде образцов существенно меньше, чем при облучении на воздухе.

Возможность использования полимерминеральной матрицы (ПММ) для консервации концентратов от переработки ЖРО была исследована на отвержденных композициях, приготовленных при перемешивании водно-солевого концентрата с ПММ и последующего отверждения. Изучение выщелачивания радионуклидов и физико-механических свойств образцов из отвержденного компаунда проводили на образцах, приготовленных из смеси ПММ (100 мас. частей) и водно-солевого концентрата (70 мас. частей). ММ на основе компаунда “Атомик” имела состав 100-50-100ц-100б

В качестве солевого концентрата были использованы радиоактивные отходы радиохимических экспериментов по выделению ниобия из реакторных сталей, проводимых в РНЦ “Курчатовский институт” в рамках программ нейтронной дозиметрии ядерно-энергетических установок. Перед отверждением водно-солевые растворы (содержащие также фтористые комплексные соединения) были нейтрализованы кальцинированной содой и упарены. Основными радионуклидами, содержащимися в полученных растворах, были ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{63}Ni и ^{60}Co . Содержание солей в концентрате составляло 60%. Цилиндрические образцы из материала, полученного при консервации ЖРО в компаунде, были облучены на гамма-установке ГУТ-200М до дозы 3200 Мрад. Исходные и облученные образцы были испытаны на сжатие до разрушения. Испытания проводились спустя год после получения образцов. Было изучено влияние дозы облучения на их радиационную стойкость. Анализ результатов испытания

позволил установить, что до дозы облучения 1000 Мрад прочностные свойства образцов практически не изменялись, однако при дозах облучения более 1000 Мрад наблюдалось уменьшение предела прочности, предела текучести и деформации разрушения образцов. При дозе гамма-облучения 3000 Мрад эти параметры уменьшились практически вдвое. В отличие от отвержденных цементных составов, проявляющих при деформации сжатия свойства хрупких материалов, исследуемые образцы в исходном и облученном состоянии проявляли свойства пластичности.

Отвержденные в полимерминеральной матрице водно-солевые концентраты, содержащие фтористые соединения, значительно усиливает радиационно-деструктивные процессы в ПММ, что при дозах облучения более 1000 Мрад приводит к снижению прочности на сжатие. В компаундах, не содержащих таких химически-агрессивных водно-солевых включений, в исследованном диапазоне доз до 3000 Мрад наблюдался рост прочности с дозой облучения. Несмотря на наблюдаемое ухудшение прочностных характеристик ПММ при введении в нее водно-солевых концентратов, прочность образуемого при отверждении компаунда вполне достаточна для надежной консервации таких отходов в металлической таре.

При дозе облучения 1500 Мрад прочность на сжатие отвержденных в ПММ водно-солевых ЖРО составляет 14 МПа, деформация разрушения – 3%.

Консервация сорбентов радионуклидов. Были проведены исследования по применению ПММ для консервации биосорбента радионуклидов «Микотон». После завершения работ по очистке биосорбентом «Микотон» водных растворов от радионуклидов, для предотвращения проникновения радионуклидов из биосорбента в окружающую среду, необходимо законсервировать его во влажном состоянии. Для этой цели сорбент смешивали с компаундом состава 100-50-10ф-50ц-50м. В смеси компаунда с влажным сорбентом доля компаунда составляла 100 мас. частей, сорбента – 20 мас. частей, воды – 80 мас. частей.

Из результатов физико-механических испытаний образцов законсервированного сорбента «Микотон» в ПММ следует, что в диапазоне доз облучения до 850 Мрад с увеличением дозы происходит рост предела прочности (с 48 до 84 МПа), предела текучести (с 45 до 74 МПа) и модуля упругости

(с 1800 до 2500 МПа). Облучение образцов (до дозы 2000 Мрад) привело к незначительному снижению прочностных параметров (предел прочности снизился до 79 МПа, предел текучести до 70 МПа), модуль упругости остался неизменным (2500 МПа). В облученных до дозы 2000 Мрад образцах законсервированного сорбента «Микотон» не было обнаружено трещин и заметного увеличения их пористости (рис. 4).

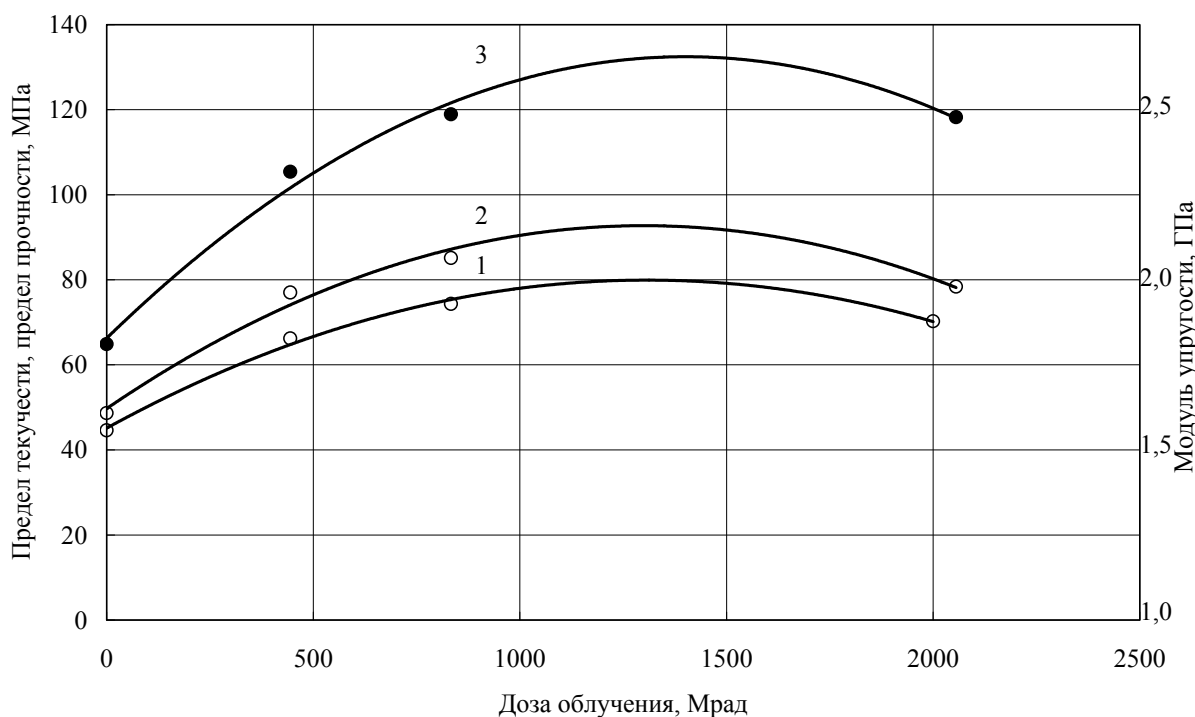


Рис. 4. Зависимость предела текучести (1), предела прочности (2) и модуля упругости (3) законсервированного сорбента радионуклидов «Микотон» в полимерминеральную матрицу. Состав компаунда (консерванта): 100-50-10ф-50ц -50м. Состав законсервированных образцов: 100 (консервант) -0 (Микотон»)- 80 (вода в «Микотоне»)

Введение влажного сорбента «Микотон» в состав ПММ с добавками цемента и маршалита можно рассматривать как перспективный метод консервации сорбентов радионуклидов во влажном состоянии.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При исследовании радиационной стойкости компаунда «Атомик» установлена высокая его радиационная радиационная стойкость до дозы гамма-облучения 30000 Мрад. Это соответствует дозе, полученной за 500-1000 лет

хранения среднеактивных РАО. Радиационно-химический выход газов диолиза из компаунда “Атомик” составляет не более $1,5 \times 10^{-9}$ см³/г·рад.

2. Разработана ПММ и исследованы ее физико-механические свойства и радиационная стойкость. Предложены рецептуры и исследованы до дозы гамма-облучения 3600 Мрад основные эксплуатационные свойства радиационно-стойкой полимерминеральной матрицы (ПММ), в состав которой входит компаунд “Атомик”, минеральные добавки и для снижения вязкости – активный разбавитель фурфурол. Установлено, что применение ПММ позволяет технологично и надежно осуществлять процесс консервации твердых РАО, затаренных в емкости. Показана возможность применения ПММ (на примере реакторного графита) для консервации среднеактивных РАО в сухом и влажном состоянии и герметизации металлических конструкций под водой. По результатам исследования получен патент.

3. Доказано применение ПММ для консервации твердых РАО. Установлено, что ПММ может быть использована в качестве радиационно-стойких клеев и пленочных покрытий. Склеивание металлических изделий и нанесение покрытий ПММ на поверхность металлических изделий возможно как на воздухе, так и в воде. Клеевые соединения и пленочные покрытия характеризуются высокой адгезионной прочностью к поверхностям различных металлов в условиях мокрой и сухой эксплуатации.

Прочность на отрыв образцов из коррозионно-стойкой стали с полированной поверхностью, склеенных ПММ (100-38-50м), после облучении до дозы 1800 Мрад увеличилась с 7 до ~18 МПа. Дополнительный прогрев после отверждения при комнатной температуре приводит к увеличению прочности на отрыв полимерного покрытия. Прогрев образцов клеевых соединений (состав ПММ 100-38-100(м)) при 60 °С увеличивает адгезионную прочность более чем в ~1,5 раза. Придание металлической поверхности шероховатости способствует увеличению прочности на отрыв. Прочность покрытия на отрыв к полированной поверхности образцов из циркония – 95 кг/см², после окисления поверхности при термообработке 800 °С в течение 2 ч – 14 МПа и 4 ч – 16 МПа.

4. Обосновано применение ПММ для консервации жидких РАО. Установлено, что ПММ содержащая в своем составе бентонит, может применяться для кон-

сервации среднеактивных солевых концентратов переработки ЖРО. Предложена технология их консервации в емкости путем смешения с ПММ. Показано, что до дозы 1000 Мрад прочность на сжатие компаунда и составляет ~15 МПа.

5. Выщелачивание радионуклидов из образцов, моделирующих консервацию в металлической бочке водно-солевых концентратов, содержащих 60% солей, имеющих в своем составе ^{54}Mn и ^{60}Co (открытой торцевой поверхностью покрытой слоем ПММ толщиной ~1 мм), показало отсутствие выщелачивания активности в течение 2-х месяцев.

Предложенная технология консервации солевых концентратов от переработки ЖРО успешно применяется в ИРМТ РНЦ “КИ” и обеспечивает надежность при транспортировке.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ушаков Г.П., Лобанов Н.С. Способ дозиметрии ионизирующих излучений: Патент РФ № 1575726 // Заявка № 4490247/25 от 06.10.1988 г. 5G01R 29/22. – БИ, 1999, № 17 II, с. 436.
2. Лобанов Н.С. , Ушаков Г.П. Способ определения интегральной дозы гамма-облучения: Патент РФ № 1500118 // Заявка № 4348534 от 29.12.1987 г. 5G04T/04 БИ. – 1999, № 17 II, с. 436.
3. Лобанов Н.С., Зиновьев О.А. Новые детекторы нейтронного, гамма- и рентгеновского излучений //Техника ядерного эксперимента. Ж. ПТЭ, 2002, № 4, с 59-62.
4. Платонов П.А., Штромбах Я.И., Чугунов О.К., Лобанов Н.С., Александров В.П., Алексеев В.М., Семочкин В.М., Денисов В.М., Кочкин В.Н. Фиксация радионуклидов в облученных блоках реакторного графита // Атомная энергия, 2002, т. 92, вып.6, с. 445-451.
5. Лобанов Н.С., Чугунов О.К., Зиновьев О.А. Эпоксидные компаундные консерванты для радиоактивных отходов // Научные технологии, 2005, № 5, с. 60-68.
6. Штромбах Я.И., Платонов П.А., Лобанов Н.С., Чугунов О.К., Александров В.П., Зиновьев О.А. Эпоксидные компаунды для иммобилизации радиоактивных отходов //Атомная энергия, 2005, т. 98, вып. 5, с. 348-351.
7. Штромбах Я.И., Лобанов Н.С., Чугунов О.К. Цементно-полимерная композиция для консервации среднеактивных радиоактивных отходов: Патент на изобретение № 2295787 // Заявка № 2005114928 от 17.05.2005 г.
8. Зиновьев О.А., Скобкин В.С., Лобанов Н.С., Чугунов О.К., Пижов Г.Я, Найденев А.Я., Дубинина Т.П. Радиационная стерилизация почтовых отправок //Атомная энергия, 2006, т. 100, вып. 1, с. 60-68.