

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ю. А. Похитонов¹, В. А. Старченко¹, И. Ю. Даляев², С. Л. Титов³

¹АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», Санкт-Петербург

²ФГАНУ «Центральный научно-исследовательский и опытно-конструкторский институт робототехники и технической кибернетики», Санкт-Петербург

³ООО «Проектный Институт «Петрохим-технология», Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 24 июля 2021 г.

Приведены результаты работ по методу горячего изостатического прессования (ГИП), выполненных в Радиевом институте. Оборудование было спроектировано и изготовлено в Харьковском физико-техническом институте. Установка обеспечивала давление до 400 МПа и температуру прессования – до 1250 °С. Эксперименты проводились на установках, размещенных в «горячих» камерах радиохимического корпуса (г. Гатчина). Получены образцы материалов для иммобилизации ВАО (титанатная керамика, типа Synroc, стабилизированная кубическая двуокись циркония) и матрицы для иммобилизации ¹²⁹I на основе иодида меди и металлической меди. Скорость выщелачивания из полученных образцов элементов ВАО (имитаторов) составила $(0,5–1,5) \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут). Несмотря на высокие характеристики полученных материалов, отмечены проблемы с дистанционным обслуживанием оборудования. Накопленный опыт позволяет надеяться, что может быть создано достаточно простое оборудование без использования сложных систем и с минимумом подготовительных операций. Совместные работы технологов и конструкторов позволят автоматизировать работу оборудования и контроль за ним посредством локальных систем управления (ЛСУ). В то же время операции загрузки и выгрузки материала могут быть роботизированы. Такие технические решения будут востребованы на промышленных объектах для окончательной изоляции высокоактивных отходов (ВАО) или при обращении с дефектным топливом при снятии с эксплуатации радиационно и ядерно опасных объектов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, горячее изостатическое прессование, жидкие радиоактивные отходы, кальцинация, кристаллические минералоподобные матрицы, плазмохимия, твердофазный синтез.

Когда очевидцы молчат, рождаются легенды.
И. Эренбург

Введение

С экологической точки зрения любые ядерные технологии генерации электроэнергии имеют главный и неустраняемый недостаток — накопление отходов, которые требуют дорогостоящего обращения и захоронения. Именно поэтому развитие энергетики шло параллельно с совершенствованием методов переработки отходов. Началом широкомасштабных исследований по

иммобилизации радионуклидов стали работы по остекловыванию жидких отходов [1, 2] и синтезу керамических материалов — аналогов устойчивых природных соединений (Synroc) [3]. Первой композицией, предложенной Рингвудом в 1978 году, был состав Synroc-A, получавшийся плавлением при температуре около 1300 °С [4]. Более высокая химическая и радиационная устойчивость

минералоподобных материалов и возможность оценки их свойств на основе сравнения с природными аналогами позволили прогнозировать их поведение на длительный период времени, необходимый для распада основной массы долгоживущих радионуклидов.

Отметим, что исследования технологии синтеза минералоподобных материалов для иммобилизации ВАО все эти годы велись параллельно с совершенствованием структуры экстракционной схемы и технологии фракционирования как составной части пурекс-процесса. Считалось, что переработка облученного топлива на радиохимических заводах и использование технологии фракционирования в сочетании с последующим синтезом минералоподобных материалов обеспечит максимальную безопасность при дальнейшем хранении и захоронении всех долгоживущих радионуклидов, содержащихся в них.

В качестве основной технологии для получения изделий из керамики, включающей компоненты ВАО, наиболее перспективным представлялось использование метода горячего изостатического прессования (ГИП) [5–8]. В 80–90-х гг. в Радиевом институте проводился большой комплекс работ по изучению процессов твердофазного синтеза с использованием технологии ГИП. Параллельно проводились исследования по методам денитрации ВАО и получению порошков матричных материалов плазмохимическим способом. Большое внимание в работах Радиевского института в то время уделялось и проблеме иммобилизации йода-129.

Все проводимые исследования велись в тесном сотрудничестве с Харьковским физико-техническим институтом, где была спроектирована и изготовлена установка ГАУС-4/125035, которая обеспечивала максимальное рабочее давление 400 МПа и температуру прессования до 1250 °С [5–8]. Результаты работ планировалось использовать на заводе РТ-2. Причины прекращения работ в этом направлении, как и сворачивание многих других важных программ в радиохимии, не нуждаются в комментариях.

Целью представленной статьи является обзор выполненных в Радиевом институте работ и оценка перспектив использования метода ГИП в будущем.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В проведенных Радиевым институтом исследованиях главное внимание было сосредоточено на создании матриц из керамики для

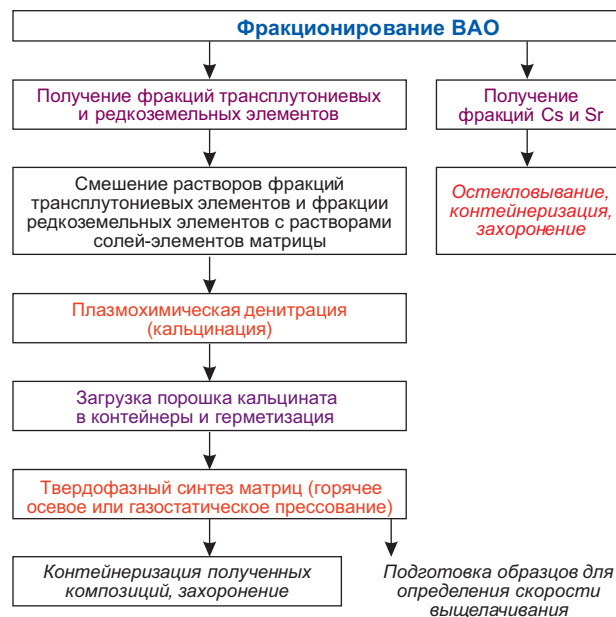


Рис. 1. Технологическая схема иммобилизации ВАО

иммобилизации ВАО, и технологии, включающей целый ряд операций (рис. 1).

При синтезе керамических материалов, наряду с высокой температурой и давлением, важную роль играет подготовка исходных реагентов. Требуется проведение тщательного смешения всех компонентов на субмикронном уровне до высокотемпературной обработки [9].

Прежде чем говорить о результатах прессования, остановимся на синтезе порошков — исходных составляющих матрицы. Во многих работах было показано, что механическое смешение индивидуальных компонентов даже при достаточно тонком помолу не всегда приводит к желаемому результату (не удается получить однородную смесь порошков с высокой степенью дисперсности).

Из известных в то время методов денитрации наиболее оптимальным представлялось использование плазмохимического процесса. Данный способ позволяет получать очень тонкие порошки (0,03–0,10 мкм) для дальнейшего твердофазного синтеза и одновременно обеспечивает высокую степень однородности получаемых оксидов. Для решения данной задачи во ВНИИ токов высокой частоты им. В. П. Вологодина был разработан плазмотрон с разрезной водоохлаждаемой камерой из нержавеющей стали. Характеристики индукционного высокочастотного генератора были следующие: напряжение — 380 В, номинальная мощность — 60 кВт, колебательная мощность — 40 кВт, рабочая частота — $1,76 \pm 0,44$ МГц.

Скорость потока плазмообразующего газа (аргон, азот, воздух) составляла от 30 до 300 л/мин, рабочее давление — 90 кПа, давление охлаждающей

воды — 0,2 МПа, скорость подачи растворов в плазмохимический реактор — до 20 л/ч.

Процесс инициирования плазмы проводили в токе аргона, который затем заменяли на воздух. Жаровой конус реактора и форсунки-распылители (сопла) были разработаны и изготовлены в Ленинградском научно-производственном объединении им. В. Я. Климова (ныне ОАО «Климов»).

После прогрева установки исходный раствор поступал в распределительное устройство, где он диспергировался под высоким давлением через сопла в плазмохимический реактор. В нем раствор испарялся и высушенный солевой остаток разлагался на оксиды за время около 0,1 с. Температура паро-пылегазовой смеси, покидающей реактор, составляла около 700–900 °С. Полученные порошки окислов собирались в двух циклонах (вихревых осадителях), расположенных последовательно. Парогазовая смесь направлялась в систему газоочистки через конденсатор-теплообменник и затем поступала в вентсистему здания. После охлаждения циклонов порошки оксидов извлекали для последующего синтеза матриц и для исследования.

В процессе плазмохимической денитрации необходимо было получить как порошки материала матрицы, необходимые для последующего синтеза (например, оксиды циркония, алюминия), так и оксиды элементов, имитирующие состав ВАО (оксиды цезия, европия и гадолиния). Последние образовывались в виде индивидуальных соединений или в смеси с оксидами неорганических матричных материалов (НММ). В качестве исходных растворов при плазмохимической денитрации использовались азотнокислые растворы солей. Концентрация азотной кислоты составляла 2–3 М, а солей — менялась в пределах 50–150 г/л [9]. Полученные порошки оксидов анализировались с использованием рентгенофазового метода, лазерной гранулометрии и электронной микроскопии. Во всех случаях наблюдался полный переход нитратов в соответствующие оксиды. Несколько иная картина была получена в результате рентгенофазового анализа продуктов, полученных при денитрации смесей нитратов. Как показало это исследование, уже на стадии плазмохимической кальцинации наблюдается частичный синтез заданных компонентов или их полупродуктов, что, естественно, во многом облегчает условия последующего твердофазного синтеза.

Был проведен гранулометрический анализ полученных порошков и было показано, что во втором циклоне-осадителе в большинстве опытов размер частиц не превышает 1 мкм, а в

первом — 5 мкм. Эти значения были получены как для индивидуальных оксидов, так и для их смесей. С использованием сканирующего электронного микроскопа были сделаны фотографии частиц, образующихся при плазмохимической обработке. Большинство из них имели сферическую форму, и, в зависимости от условий, их количество менялось в пределах от 70 до 95 %.

Для горячего осевого прессования использовался двадцатитонный гидравлический пресс, снабженный газонепроницаемой камерой. Прессование проводилось в атмосфере аргона в графитовой матрице в течение 1 часа при температуре 1000–1200 °С и давлении 20–30 МПа.

Оборудование для газостатического прессования было изготовлено в Харьковском физико-техническом институте (ННЦ ХФТИ) в рамках совместных работ с Радиевым институтом (рис. 2). Основу таких установок составляют газостат и газовый компрессор. Газостат представлял собой металлический цилиндр с верхней и нижней пробками. Внутри него располагалась камера с печью сопротивления. Температура прессования — 1000–1200 °С, давление — 350–400 МПа, время прессования — 2 часа. Давление в газостате создается криогенным термокомпрессором. Отметим, что особенностью установки является применение разработанного ННЦ ХФТИ компрессора типа КРИТ, действие которого основано на последовательном охлаждении и нагреве рабочего газа (аргона) [5, 6].

На установке были получены образцы титанатной керамики, сходной по своему составу с Synroc'ом. В качестве исходной композиции для твердофазного синтеза служила смесь

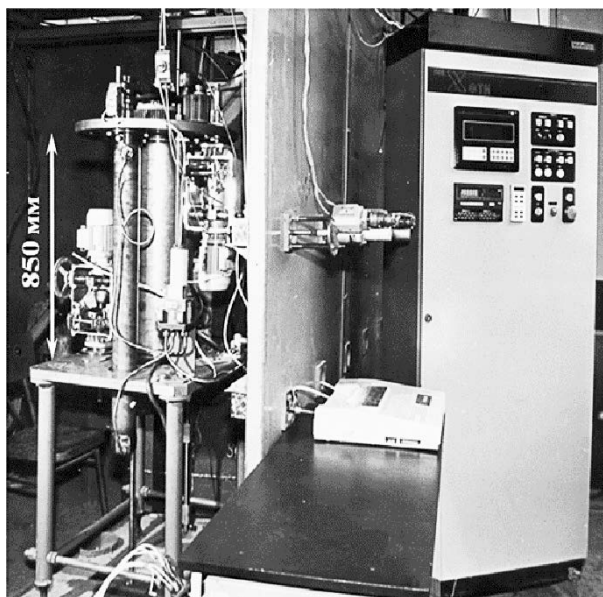


Рис. 2. Внешний вид лабораторной ГИП-установки ГАУС-4/1250-35 [6]

плазмохимических порошков неорганических матричных материалов и имитаторов продуктов деления. Только двуокись титана была получена не в плазмотроне и вводилась отдельной добавкой в виде пигментной двуокиси титана.

Условия синтеза и некоторые характеристики полученных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия твердофазного синтеза и характеристики минералоподобных композиций на основе титанатной керамики и кубической двуокиси циркония (стабилизатор – Y_2O_3)

Условия эксперимента				Характеристики полученных образцов	
Температура, °С	Давление, МПа	Время прессования, мин	Имитатор ВАО	Плотность, г/см ³	Пористость, %
1000	450	120	CeO ₂	4,6	0,5
1100	20	60	CeO ₂	4,5	0,5
1200	25	60	CeO ₂	4,6	0
1200	30	60	CeO ₂	4,6	0
1200	20	60	UO ₂	4,9	0
1000	350	120	UO ₂	4,6	–
1200	30	60	UO ₂	4,6	27,0
1200	30	60	Eu ₂ O ₃	4,0	22,0
1350	65	60	Eu ₂ O ₃	5,1	12–14
1500	150	120	UO ₂	5,7	3–5
1450	400	120	UO ₂	5,89	–

Рентгенофазовый анализ образцов показал присутствие следующих основных фаз: цирконолита (CaZrTi₂O₇), голландита (BaAlTi₅O₁₄, ромбический), перовскита и рутила в различных соотношениях. В зависимости от условий эксперимента содержание перовскита менялось от 20 до 60 %, цирконолита – от 10 до 30 %, голландита – от 7 до 20 % и рутила – от 10 до 30 %. При этом имитаторы продуктов деления не образовывали собственных фаз и входили в кристаллическую решетку матричных соединений.

Основываясь на результатах рентгенографического анализа полученных образцов, можно сделать вывод о том, что фазы хорошо раскристаллизованы. Сравнение с данными эталонов указывает на высокую симметрию фаз (структур), присутствующих в образцах. Увеличение структурной симметрии подтверждает изоморфное вхождение элементов – имитаторов ВАО в решетки перовскита, цирконолита и голландита. Набор синтезированных матриц для иммобилизации ВАО достаточно обширен. Здесь в качестве примера приведены данные только по двум типам – титанатной керамике

типа Synroc и стабилизированной кубической двуокиси циркония.

Отметим, что кубическая двуокись циркония имеет большую пористость по сравнению с титанатной керамикой. Вероятно, лучших результатов можно добиться, увеличивая давление или время при твердофазном синтезе. На электронном микроскопе были получены фотографии фрагментов поверхности образцов титанатной керамики и диоксида циркония. Титанатная матрица по сравнению с диоксидом циркония, более плотная и практически лишена пористости (табл. 1).

Вместе с тем разница в пористости образцов не оказала существенного влияния на скорость выщелачивания элементов ВАО (имитаторов) из полученных образцов матриц, которая для Synroc составляет 10^{-7} – 10^{-8} г/(см²·сут). В то же время для образцов кубической двуокиси циркония этот показатель составила $0,5 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут).

Наряду с пористостью и скоростью выщелачивания существуют другие характеристики, которые учитывают при оценке качества тех или иных материалов. Речь идет о параметрах, определяющих устойчивость и долговечность синтезированных материалов к механическим воздействиям, возможным при подвижке пластов в местах их захоронения, и к термической нагрузке вследствие радиоактивного распада нуклидов, присутствующих в матрицах.

Экспериментальные результаты показали, что для титанатной керамики модуль упругости почти такой же, как у Synroc, для кубической двуокиси циркония этот показатель оказался ниже.

Микротвердость образцов матриц была определена по стандартной методике (метод Виккерса), и испытания показали, что для кубической двуокиси циркония она составляет 4,9 ГПа, а титанатной керамики – 14,4 ГПа. Аналогичная характеристика для Synroc – 8,4 ГПа.

Были получены данные по прочности при одноосном сжатии. Эти значения для исследованных образцов составили 389 МПа для кубической двуокиси циркония, 1490 МПа – для титанатной керамики и 574 МПа – для Synroc.

Также были рассчитаны значения коэффициента термического расширения α . В температурном интервале 20–500 °С для кубической двуокиси циркония он составил $(7,4–57,9) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, для титанатной керамики – $(8,2–8,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и для Synroc – $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Таким образом, физико-химические свойства синтезированной титанатной керамики оказались во многом схожи с Synroc'ом.

При оценке термического сопротивления выделяющих материалов в ядерной энергетике

часто используется параметр, названный «коэффициент термической прочности», M :

$$M = 2\delta_y \lambda (1 - \nu) / \alpha E, \quad (1)$$

где δ_y — предел текучести; λ — теплопроводность.

Он определяет предельное значение теплового потока через пластину единичной толщины, при котором максимальное термическое напряжение в пластине достигнет предела сопротивления, δ_y . Если заменить его на другую прочностную характеристику, соответствующую возможному механизму разрушения материала, тогда модификация параметра M может служить в качестве характеристики термического сопротивления матриц. Для изучаемых матриц усилие сжатия (δ_c) — наиболее важная употребляемая величина, именно это значение должно быть подставлено для δ_y в уравнении (1). Тогда для сравнения матриц, в соответствии с критерием их термического сопротивления, можно использовать характеристику M_c :

$$M_c = 2\delta_c \lambda (1 - \nu) / \alpha E, \quad (2)$$

где δ_c — предельное давление сжатия.

Используя этот параметр, можно дать оценку синтезированным матрицам и сравнить с Synroc-ом. Результаты расчетов величины M_c представлены в табл. 2.

Таблица 2. Рассчитанные значения коэффициента термического напряжения для разных матриц

Параметры	Кубическая двуокись циркония	Титанатная керамика	Synroc
$\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	7,4	8,2	10,5
$\delta_c, \text{МПа}$	389	1490	574
$\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$	1,26	2,1*	2,1
ν	0,28	0,30	0,30
$E, \text{ГПа}$	40	150	134
$M_c, 10^3$	2,39	3,56	1,19

*В отсутствии данных по теплопроводности для Synroc.

Как следует из полученных данных, максимальным коэффициентом термической прочности обладает титанатная матрица.

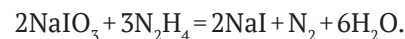
Помимо синтеза минералоподобных композиций, большое внимание в работах Радиевого института уделялось поиску методов иммобилизации йода-129. Несмотря на невысокую удельную активность (180 мКи/г), этот изотоп представляет серьезную угрозу для биосферы вследствие большого периода полураспада ($T_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ лет) и высокой подвижности в различных средах.

Для иммобилизации йода-129 исследовали различные цементы, битумы и т.д. Скорость выщелачивания йода из компаундов на основе портландцемента, содержащих йодиды свинца и бария, составляет 10^{-4} г/(см²·сут). Для различных битумных компаундов, при степени наполнения солями йода не выше 50 масс.% скорость выщелачивания колеблется в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} г/(см²·сут).

Для контролируемого захоронения йода в форме малорастворимых соединений, входящих в различные составы, задача обезвреживания йодсодержащих отходов сводится к включению этих соединений в компактные, устойчивые к внешнему воздействию композиции. В Радиевом институте были проведены работы в этом направлении, и в качестве такой формы был выбран осадок йодида меди, а также йодид меди с добавкой порошка металлической меди. На полученных образцах были проведены исследования по определению скорости выщелачивания йода и механической и теплофизической устойчивости матриц.

Осаждение проводили из слабокислого раствора (pH=1–3) йодистого калия с введенным в него радиоактивным изотопом йод-125 ($T_{1/2} = 60$ сут) для определения скорости выщелачивания радиометрическим методом. В качестве осадителя использовали раствор азотнокислой меди, к которому добавляли азотнокислый гидразин для восстановления элементарного йода до йодида. Элементарный йод образуется в процессе получения осадка йодида меди.

По другой методике моделировали процесс получения осадка йодида меди из щелочных растворов, образующихся при улавливании радиойода из газовых потоков. В щелочной раствор, содержащий йод в форме йодида и йодата, вводили азотнокислый гидразин для восстановления йодата до йодида:



Далее вводили радиоактивный изотоп йода в той же химической форме, проводили нейтрализацию и доводили кислотность раствора до значения pH=1–3, после чего добавляли осадитель $Cu(NO_3)_2$. Образовавшийся осадок Cu_2I_2 отделяли от раствора на стеклянном фильтре, промывали раствором азотной кислоты (0,1 моль/л) и сушили в течение 4–5 часов при температуре 110–120 °С. Насыпная плотность полученного осадка йодида меди составляла 2,82 г/см³.

Для получения компактных образцов осадок йодида меди (или смесь сухого осадка йодида меди с порошком металлической меди)

подвергали прессованию на механическом десятитонном прессе или в газостате.

Плотности образцов Cu_2I_2 , полученных на механическом прессе и в газостате, были близки: 5,47 и 5,51 г/см³ соответственно, что составляет 97,3 и 98,0% от плотности монокристалла — 5,62 г/см³.

Испытания на выщелачивание йода из образцов проводили в статических условиях по методике МСС-1 [10]. Определение доли йода, выделившегося в раствор, проводили на радиометре, измеряя интенсивность счета пробы раствора. Результаты испытаний образцов представлены в табл. 3. Скорость выщелачивания йода из образцов йодида меди в первые сутки составляла $2,6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), что сравнимо с равновесным показателем для цементных композиций. В последующем она снижается и становится практически постоянной по истечении 112 суток — $0,67 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Эта величина сравнима со скоростью выщелачивания йода из битумных композиций со степенью наполнения не выше 50%. Относительно высокая скорость выщелачивания в начальный период объясняется, по-видимому, дефектами поверхности образцов, образовавшимися в процессе прессования.

Наличие дополнительного барьера (металлическая медь) приводит к снижению скорости выщелачивания. Для образцов с этой добавкой (табл. 3) начальная скорость выщелачивания йода оказалась на один-два порядка ниже по сравнению с образцами йодида меди, то есть взаимодействие образующегося свободного йода с металлической медью приводит к формированию исходного соединения и в итоге к снижению скорости выщелачивания йода.

Осевым холодным прессованием при давлении 150 и 250 МПа были получены образцы с металлической медью, с содержанием меди от 10 до 70 масс.%, и была исследована скорость выщелачивания (табл. 4). Что касается времени прессования, то первоначально было

Таблица 3. Скорость выщелачивания R , г/(см²·сут) йода из образцов йодида меди и йодида меди с металлической медью

Состав композиции	Время, сутки	$R \cdot 10^{-5}$, г/(см ² ·сут)
Cu_2I_2	1	26
	4	3,7
	59	1,1
	212	0,67
$\text{Cu}_2\text{I}_2 + C_{\text{УМЕТ}}$ (20 масс.%)	1	0,64
	7	$6,08 \cdot 10^{-2}$
	14	$4,13 \cdot 10^{-2}$
	28	$1,54 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}_2\text{I}_2 + C_{\text{УМЕТ}}$ (50 масс.%)	1	1,19
	7	$4,95 \cdot 10^{-2}$
	14	$7,61 \cdot 10^{-3}$
	28	$3,55 \cdot 10^{-3}$
	42	$3,17 \cdot 10^{-3}$

установлено, что его изменение от 1 до 30 мин мало сказывается на свойствах образцов. В связи с этим время прессования во всех опытах было одинаково и составляло 2 мин.

Нагрев образцов в процессе этого (ниже температуры разложения йодида меди) позволяет существенно увеличить плотность и уменьшить пористость образцов. Так, при температуре 260 °С плотность полученного образца составила 7,88 г/см³, что существенно выше, чем максимальная плотность (6,64 г/см³) для такого же образца при холодном прессовании. Было установлено, что существует некоторое значение критического давления ($P_{\text{кр}}$), выше которого увеличения плотности образцов не происходит и открытая пористость не меняется.

Исследования с помощью растровой электронной микроскопии показали, что на макроуровне

Таблица 4. Условия прессования, характеристики образцов и скорость выщелачивания йода

Содержание меди (мет.), масс.%	Условия прессования и характеристика образцов			Скорость выщелачивания образцов R , г/(см ² ·сут)		
	Давление прессования, МПа	Плотность, г/см ³	Масса образца, г	Время выщелачивания, сутки		
				1	7	28
50	150	5,09	2,389	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$
50	150	5,05	2,394	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$
50	250	5,40	2,812	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$4,01 \cdot 10^{-8}$
50	250	5,46	2,373	$0,57 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$	$5,15 \cdot 10^{-8}$
50	250	5,34	2,369	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-8}$
70	150	4,85	2,436	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-8}$
70	250	5,50	2,4401	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{-8}$

поверхность может быть охарактеризована как гладкая, не содержащая заметных шероховатостей и вторичных трещин. Основной материала является мелкодисперсная структура из округлых частиц размером 0,5–3 мкм. Состав образцов изучался методом рентгенофазного анализа. Для холоднопрессованных образцов результаты исследования показывают совпадение состава с исходным. Однако в образцах, полученных горячим прессованием, обнаружено до 10% оксида одновалентной меди, причем это связано не только с окислением металлической меди, но и с разложением йодида меди.

Помимо скорости выщелачивания, были проведены исследования механических и теплофизических свойств образцов с металлической медью (модуль Юнга — E , модуль сдвига — G , модуль всестороннего сжатия — K и постоянная Пуассона — ν). Результаты представлены в табл. 5. Из нее видно, что механические свойства матриц мало зависят от состава материала и усилия прессования. Прочность матриц увеличивается при повышении давления прессования и содержания металлической меди в образце. Наиболее прочными оказались матрицы, содержащие 70 масс.% меди.

Таблица 5. Условия прессования и характеристики образцов композиций на основе смеси йодида меди с металлической медью

Содержание меди (мет.), масс.%	Условия прессования и характеристика образцов					
	Давление прессования, МПа	Плотность, г/см ³	E , ГПа	G , ГПа	K , ГПа	ν
10	150	5,09	23,81	9,23	18,89	0,29
20	150	5,05	23,01	8,77	20,41	0,31
10	250	5,40	28,68	10,68	27,00	0,32
20	250	5,46	28,66	10,82	27,30	0,32
30	150	5,34	24,88	9,63	19,94	0,23
50	150	4,85	13,78	5,76	7,56	0,20
70	150	5,50	23,21	8,82	20,91	0,32

В то же время с учетом того, что при таком содержании меди нагрузка по йоду значительно уменьшается, оптимальным составом можно считать матрицы, содержащие 30–50% металлической меди.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанная технология и получаемые образцы кристаллических матриц пригодны для иммобилизации йода-129 для его кондиционирования [11].

Заключение

Использование горячего изостатического прессования (ГИП) считается одной из самых перспективных технологий синтеза матриц для последующей изоляции радионуклидов. Впервые идея использования газостата в атомной области была предложена много лет назад, в 1956 году, в США (Battelle Memorial Institute) для получения топливных элементов ядерного реактора [7].

Помимо переработки ВАО, другое перспективное направление использования ГИП касается выбора композиций для иммобилизации ОЯТ, которое по тем или иным причинам не может быть утилизировано на действующих заводах или их переработка не является экономически целесообразной. В нашей стране и за рубежом накоплено большое количество такого топлива, в том числе от исследовательских реакторов, ТВС транспортных установок и многих других источников. Временное хранение ОЯТ в контейнерах не обеспечивает условий безопасности на срок сотен и тысяч лет. Указанная проблема станет еще более актуальной при выводе АЭС из эксплуатации, когда будет необходимо выгрузить из приреакторных бассейнов все отработавшее топливо, в том числе дефектное.

Оценивая перспективы и опыт использования технологии ГИП, нельзя забывать о трудностях и проблемах на пути ее внедрения в радиохимической отрасли. Для газостатов проблема заключается в том, что большого давления можно достичь только в небольшой камере (с образцом незначительного размера), отсюда и низкая производительность установок. Для работы газостата необходимы сложные системы, обеспечивающие высокое давление, нагрев, управление и контроль. Не менее сложной являются технология и оборудование всех подготовительных операций по получению порошков для твердофазного синтеза. Также нельзя забывать про обеспечение безопасности и минимизации воздействия вредных факторов на обслуживающий персонал.

Современный уровень развития техники и технологий позволяет автоматизировать работу оборудования и контроль за ним посредством локальных систем управления (ЛСУ), а технологические операции загрузки и выгрузки материала — роботизировать. Ремонтные операции должны проводиться в дистанционном режиме. Роботизация процесса позволит в перспективе увеличить производительность установок без привлечения дополнительного персонала для обслуживания. С учетом принимаемой

концепции немедленного демонтажа оборудования остановленных АЭС [12], создание технологии ГИП с использованием роботизации технологических операций является крайне актуальной задачей.

Накопленный опыт и его использование являются обязательным условием достижения высоких результатов при планировании новых исследований, а также позволяют надеяться, что в будущем могут быть созданы более простые установки прессования без использования сложных систем и с минимумом подготовительных операций. В этом случае совместные работы технологов и конструкторов позволят предложить технические решения, которые будут востребованы на промышленных объектах для окончательной изоляции ВАО или при обращении с дефектным топливом при снятии с эксплуатации ЯРОО.

Возможно, не все высказанные в статье положения бесспорны, но авторы надеются, что представленные материалы будут внимательно проанализированы и учтены при подготовке планов будущих работ по использованию технологии ГИП.

Литература

1. Mendel J. L., Ross W. A., Roberts F. P. Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glass BNWL-2252; Jun 1977.
2. Gruber P., Lemonnier S., Lacombe J. Development of In-Can Melting Process Applied to Vitrification of High Activity Waste Solution (HAWs): Glass Characterizations and Process Tests Results / Proc. of Int. Conf. "Waste Management '2012". Febr. 26 — March 1 2012. Phoenix, Arizona, USA / CD-ROM, paper no. 12442.
3. Ed Lutze W., Ewing R. C. Radioactive Waste Forms for the Future. North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988. 778 p.
4. Ringwood A. E., Kesson S. E., Ware N. G., et al. The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization // *Geochem. Journal*. 1979.

Vol. 13. Pp. 141—165. DOI: <https://doi.org/10.2343/geochemj.13.141>.

5. Канцедал В. П., Лаврук А. Г., Старченко В. А. Разработка и создание технологического исследовательского комплекса на базе ГИП оборудования для иммобилизации высокоактивных отходов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1998. № 3—4 (69—70). С. 92—93.
6. Саенко С. Ю. Изоляция радиоактивных отходов с использованием горячего изостатического прессования // Ядерна та радіаційна безпека. 2015. № 1 (65). С. 41—48. — URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/104981/10-SayenkoNEW.pdf>.
7. Ажажа Ж. С., Габелков С. В., Линник Ю. А., Леодовская Л. Н., Неклюдов И. М., Саенко С. Ю., Пилипенко А. В., Тарасов Р. В., Холомеев Г. А. Исследование капсулирования отработавшей ТВС РБМК горячим изостатическим прессованием // Атомная энергия. 2007. Том 103. № 6. С. 347—352.
8. Похитонов Ю. А., Старченко В. А. Опыт Радиевого института по использованию горячего изостатического прессования для изоляции радиоактивных отходов // Сборник тезисов IX российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2018». 2018. С. 461.
9. Гильбо К. Е. Получение оксидов урана и смешанных оксидов урана и церия методом восстановительной плазмохимической денитрации, их состав и свойства: Дисс. канд. хим. наук. — Санкт-Петербург, Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 2002. 108 с.
10. USDE, Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods), Washington. 1981.
11. Веселов В. К., Галкин Б. Я., Исупов В. К., Любцев Р. И. Композиция для долговременного хранения йода-129. Патент РФ № 2090945. Опубл. 20.09.1997.
12. Росэнергоатом объявил о переходе от «отложенного демонтажа» остановленных атомных энергоблоков на «немедленный демонтаж» // Атомная энергия 2.0. 23.11.2017. — URL: <https://www.atomic-energy.ru/news/2017/11/23/81115> (дата обращения: 17.06.2021).

Информация об авторах

Похитонов Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, д. 28), e-mail: uropkh@khlopin.ru.

Старченко Вадим Александрович, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, д. 28).

Даляев Игорь Юрьевич, заместитель главного конструктора, ФГАНУ «Центральный научно-исследовательский и опытно-конструкторский институт робототехники и технической кибернетики» (194064, Санкт-Петербург, Тихорецкий пр-т, д. 21), e-mail: igor@rtc.ru.

Титов Сергей Львович, заместитель Генерального директора, ООО «Проектный Институт «Петрохим-технология» (197342, Санкт-Петербург, Кантемировская ул., д. 4, литера А), e-mail: titovsl@yandex.ru.

Библиографическое описание статьи

Похитонов Ю. А., [Старченко В. А.], Даляев И. Ю., Титов С. Л. Использование горячего изостатического прессования для изоляции радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2021. № 3 (16). С. 20–29. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-20-29.

USING HOT ISOSTATIC PRESSING FOR RADIOACTIVE WASTE ISOLATION PURPOSES

Pokhitonov Yu. A.¹, [Starchenko V. A.], Dalayev I. Yu.², Titov S. L.³

¹JSC V. G. Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, Russia

²Federal State Autonomous Scientific Institution “Central Research and Development Institute of Robotics and Technical Cybernetics”, St. Petersburg, Russia

³LLC Design Institute Petrohim–Technology, St. Petersburg, Russia

Article received on July 24, 2021

The paper summarizes the findings of a study focused on hot isostatic pressing (HIP) technique implemented by the Khlopin Radium institute. The equipment was designed and manufactured at the Kharkov's Physics and Technology Institute. The installation provided a pressure of up to 400 NPa with the pressing temperature of up to 1250 °C. The experiments were carried out on installations located in hot cells in the radiochemical department (Gatchina city). Samples of materials for HLW immobilization (titanate ceramics of the synroc type, stabilized cubic zirconia) and matrices for ¹²⁹I immobilization based on copper iodide and metallic copper were obtained. The leaching rate from these samples of HLW elements (simulators) amounted to $(0.5–1.5) \cdot 10^{-9}$ g/(cm²·day). Despite the high-performance characteristics of the materials obtained, some problems were revealed associated with the remote maintenance of equipment and the lack of industrial design analogues. Considering the experience gained, we believe that fairly simple equipment can be designed implying no complex systems and providing minimum preparatory operations. Joint efforts of technologists and designers will enable the automatization of equipment management and control through local control systems. Material loading and unloading operations can be robotized as well. Such technical solutions are expected to be in demand at industrial facilities for HLW final disposal (or when handling damaged fuel during the decommissioning of radiation and nuclear hazardous facilities).

Keywords: radioactive waste, hot isostatic pressing, liquid radioactive waste, calcination, crystalline mineral-like matrices, plasma chemistry, solid-phase synthesis.

References

1. Mendel J. L., Ross W. A., Roberts F. P. *Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glass BNWL-2252*. Jun 1977.
2. Gruber P., Lemonnier S., Lacombe J. Development of In-Can Melting Process Applied to Vitrification of High Activity Waste Solution (HAWs): Glass Characterizations and Process Tests Results. *Proc. of Int. Conf. “Waste Management '2012”*. Febr. 26 – March 1 2012. Phoenix, Arizona, USA / CD-ROM, paper no. 12442.

3. Ed Lutze W., Ewing R. C. *Radioactive Waste Forms for the Future*. North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988. 778 p.
4. Ringwood A. E., Kesson S. E., Ware N. G., et al. The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization. *Geochem. Journal*, 1979, vol. 13, pp. 141–165. DOI: <https://doi.org/10.2343/geochemj.13.141>.
5. Kantsedal V. P., Lavruk A. G., Starchenko V. A. Razrabotka i sozdaniye tekhnologicheskogo issledovatel'skogo kompleksa na baze gip oborudovaniya dlya immobilizatsii vysokoaktivnykh otkhodov

[Development a technological research complex based on the GIP equipment for high-level waste immobilization]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie — Problems of Atomic Science and Technology. Series: Radiation damage physics and radiation materials science*, 1998, no. 3–4 (69–70), pp. 92–93.

6. Sayenko S. Yu. Izolyatsiya radioaktivnykh otkhodov s ispol'zovaniyem goryachego izostaticheskogo pressovaniya [Isolation of radioactive waste using hot isostatic pressing]. *Yaderna ta radiatsiina bezpeka — Nuclear and radiation safety*, 2015, no. 1 (65), pp. 41–48. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/104981/10-SayenkoNEW.pdf>.

7. Azhazha Zh. S., Gabelkov S. V., Linnik Yu. A., Ledovskaya L. N., Neklyudov I. M., Sayenko S. Yu., Pili-penko A. V., Tarasov R. V., Kholomeyev G. A. Issledovaniye kapsulirovaniya otrabotavshey TVS RBMK goryachim izostaticheskim pressovaniyem [Encapsulation of spent RBMK fuel assemblies by hot isostatic pressing]. *Atomnaya Energiya — Atomic Energy*, 2007, vol. 103, no. 6, pp. 347–352.

8. Pokhitonov Yu. A., Starchenko V. A. Opyt Radiyevogo instituta po ispol'zovaniyu goryachego izostaticheskogo pressovaniya dlya izolyatsii radioaktivnykh otkhodov [Experience of the Radium

Institute on the use of hot isostatic pressing for radioactive waste isolation]. *Sbornik tezisov IX rossiyskoy konferentsii po radiokhimiya-2018* [Proceedings of the IX Russian conference on radiochemistry Radiochemistry-2018]. 2018. P. 461.

9. Gil'bo K. Ye. *Polucheniye oksidov urana i smeshannykh oksidov urana i tseriya metodom vosstanovitel'noy plazmokhimicheskoy denitratsii, ikh sostav i svoystva* [Fabrication of uranium oxides and mixed uranium-cerium oxides by reducing plasma-chemical denitration, their composition and properties]. Cand. chem. sci. diss. Sankt-Petersburg, Radiyevyy in-t im. V. G. Khlopina Publ., 2002. 108 p.

10. USDE, Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods), Washington. 1981.

11. Veselov V. K., Galkin B. Ya., Isupov V. K., Lyubtsev R. I. *Composition for long-term storage of iodine-129*. Patent RF no. 2090945. 1997.

12. Rosenergoatom ob'yavil o perekhode ot "otlozhennogo demontazha" ustanovlennykh atomnykh energoblokov na "nemedlennyy demontazh" [Rosenergoatom announced the transition from the "deferred dismantlement" to "immediate dismantlement" of shutdown nuclear power units]. *Atomnaya energiya 2.0*. — 23.11.2017. — URL: <https://www.atomic-energy.ru/news/2017/11/23/81115> (accessed on 17.06.2021).

Information about the authors

Pokhitonov Yurii Alekseevich, Ph.D., Leading Researcher Fellow, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: ypokh@khlopin.ru.

Starchenko Vadim Alexandrovich, JSC V. G. Khlopin Radium Institute (28, 2nd Murinsky ave., St. Petersburg, 194021, Russia).

Dalyaev Igor Yuryevich, Deputy Chief Designer, Federal State Autonomous Scientific Institution "Central Research and Development Institute of Robotics and Technical Cybernetics" (21, Tikhoretsky ave., St. Petersburg, 194064, Russia), e-mail: igor@rtc.ru.

Titov Sergey Lvovich, General Director Deputy, LLC Design Institute Petrohim–Technology (4, letter A, Kantemirovskaya st., St. Petersburg, 197342, Russia), e-mail: titovsl@yandex.ru.

Bibliographic description

Pokhitonov Yu. A., *Starchenko V. A.*, Dalyaev I. Yu., Titov S. L. Using hot isostatic pressing for radioactive waste isolation purposes. *Radioactive Waste*, 2021, no. 3 (16), pp. 20–29. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-20-29. (In Russian).