



УКРАЇНА

(19) UA (11) 70508 (13) C2
(51) МПК (2006)
G21F 9/34МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ КАПСУЛЮВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

1

(21) 20031110380

(22) 17.11.2003

(24) 10.09.2007

(46) 10.09.2007, Бюл. №14, 2007р.

(72) Габелков Сергій Володимирович, Логвінков Дмитро Сергійович, Миронова Алла Григорівна, Полтавцев Микола Сергійович, Тарасов Ростіслав Васильович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР "ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA, патент №52494, G21F9/26, публ. 15.12.2002.

UA, патент №25986, G21F9/34, публ. 26.02.1999.

US, патент №4491540, G21F9/36, публ. 01.01.1985.

US, патент №4950426, G21F9/12, публ. 21.08.1990.

(57) (21) 20031110380

(57) Спосіб капсулювання радіоактивних відходів, що включає виготовлення матеріалу, що оточує радіоактивні відходи, шляхом змішування частинок

2

речовин, які містять гірські породи та мінерали, формування із суміші заготовок у вигляді днища, кільцевих елементів та кришки, спікання заготовок, розміщення заготовок у металевому контейнері, розташування радіоактивних відходів усередині заготовок, герметизацію контейнера, здійснення гарячого ізостатичного пресування герметичного контейнеру, який відрізняється тим, що у суміш додають частинки оксиду і/або гідроксидів і/або солей алюмінію у такій кількості, щоб її кремений модуль складав 1,22-1,96, отриману суміш піддають сушці, спікання здійснюють при температурі 1200-1250°C протягом 5-10 годин, гаряче ізостатичне пресування контейнера здійснюють під тиском 100-200МПа спочатку при температурі 870-920°C протягом 3-5 годин, потім - при температурі 650-750°C протягом 1-10 годин, а потім - при температурі 870-920°C протягом 1-5 годин.

Винахід має відношення до ядерної техніки, зокрема до переробки й захоронення радіоактивних відходів (РАВ), переважно відпрацьованих тепловиділяючих зборок (ВТВЗ), та може бути використаний на підприємствах радіохімічних виробництв, атомних електростанціях і т.п.

Відомий спосіб капсулювання радіоактивних відходів, який включає виготовлення матеріалу у вигляді частинок речовини, що оточує радіоактивні відходи, розміщення матеріалу в металевому контейнері, розташування радіоактивних відходів у вигляді ВТВЗ усередині контейнера, герметизацію контейнера, застосування до герметичного контейнера гарячого ізостатичного пресування (ГІП) [патент США №4491540, G21F9/26, 1985] [1]. Корпус контейнера виготовлено з міді, а як матеріал, що оточує РАВ, використовують мідний порошок. Після герметизації контейнер піддають відпалу у водні для вилучення оксидних плівок, а ГІП проводять при тиску 10МПа і температурі 500...800°C. Ці умови забезпечують формування з контейнера, порошку та введених до них ВТВЗ, маси з рівномірною густиною. Матеріал, що оточує ВТВЗ, який отримано цим способом, має високу густину й од-

норідність, що забезпечує достатньо високу корозійну стійкість, і відповідно, надійність захоронення.

При капсулюванні довгомірних РАВ, якими є ВТВЗ, необхідно створювати високу та рівномірну (за висотою та радіусом) густину засипки порошкоподібного матеріалу, яка в результаті забезпечує задану товщину матеріалу, що оточує ВТВЗ. Проте із збільшенням висоти засипки, неможливо забезпечити необхідну рівномірність її густини через те, що у високому стовпі порошкоподібного матеріалу, при віброущільнюванні, відбувається інтенсивне згасання коливань, які забезпечують ущільнення матеріалу, що оточує ВТВЗ. Це веде до появи неоднорідності густини матеріалу, що засипають. При наступному здійсненні ГІП це веде до суттєвого викривлення капсули та створення матеріалу, що оточує ВТВЗ, різної товщини й густини. А це визначає в майбутньому невисоку надійність захоронення.

Відомий спосіб капсулювання радіоактивних відходів, який включає виготовлення матеріалу, що оточує радіоактивні відходи, шляхом перемішування частинок речовин, які містять гірські по-

(13) C2

(11) 70508

(19) UA

роди й мінерали, формування із суміші заготовок у вигляді кришки, кільцевих елементів і днища, спікання заготовок, розміщення їх у металевому контейнері, розташування радіоактивних відходів усередині кільцевих заготовок, герметизацію контейнера та проведення гарячого ізостатичного пресування герметичного контейнера [патент України №52494А, G21F9/26, 2002] [2]. При цьому ГІП проводять при тиску 80...150 МПа та температурі 850...900°C. При отриманні матеріалу, що оточує РАВ, шляхом змішування частинок стабільних гірських порід та мінералів, оксидний склад суміші стає близьким до такого складу середовища захоронення, що створює хімічно рівноважні умови існування об'єкта захоронення та середовища захоронення. Використання як матеріалу, що оточує РАВ, у вигляді ВТВЗ склокерамічних елементів, які мають підвищену густину, виключає викривлення капсули. Проведення ГІП за зазначеними режимами забезпечує створення у матеріалі, що оточує ВТВЗ, оптимального співвідношення склофази та кристалічних фаз, а також високу остаточну густину матеріалу. Зазначені обставини обумовлюють надійність захоронення ВТВЗ.

Слід відзначити, що отриманий матеріал, який оточує РАВ, є склокераміка з вмістом склофази до 45%. Під впливом γ -опромінювання при дозах $\sim 10^8$ Гр спостерігається поява кристалічних зародків у склофазі, а при дозі $\sim 10^{10}$ Гр відбувається кристалізація значної її частини. Це супроводжується зменшенням об'єму матеріалу, що оточує РАВ, та, як наслідок, появою тріщин. Зазначені обставини погіршують надійність захоронення РАВ.

В основу винаходу поставлене завдання створити такий спосіб капсулювання РАВ, який у порівнянні із відомим способом, що обраний як прототип, забезпечував би більш високу надійність захоронення РАВ.

Поставлене завдання вирішується у способі капсулювання радіоактивних відходів, який включає виготовлення матеріалу, що оточує радіоактивні відходи, шляхом змішування частинок речовин, які містять гірські породи та мінерали. Далі із суміші формують заготовки у вигляді днища, кільцевих елементів та кришки. Заготовки спікають, розміщують у металевому контейнері. Радіоактивні відходи розташовують усередині кільцевих заготовок, герметизують контейнер та проводять гаряче ізостатичне пресування герметичного контейнера. Згідно з винаходом у суміш додають частинки оксиду і/або гідроксидів і/або солей алюмінію у такій кількості, щоб її кременевий модуль складав (1,22...1,96). Отриману суміш піддають сушці, спікання ведуть при температурі (1200...1250)°C протягом (5...10) годин. Гаряче ізостатичне пресування контейнера ведуть під тиском 100...200 МПа спочатку при температурі (870...920)°C протягом (3...5) годин, далі при температурі (650...750)°C протягом (1...10) годин, а потім при температурі (870...920)°C протягом (1...5) годин.

Додавання до суміші частинок оксиду і/або гідроксидів і/або солей алюмінію у такій кількості, щоб її кременевий модуль складав (1,22...1,96) надає можливості отримувати матеріал з високою густиною запланованого фазового складу, який

забезпечує більш високу надійність захоронення РАВ.

Проведення спікання при температурі (1200...1250)°C сприяє одержанню керамічних заготовок правильної геометричної форми у вигляді днища, кільцевих елементів та кришки, матеріал яких містить задану кількість муліту та склофази. Час спікання, (5...10) годин, при цій температурі забезпечує необхідний розмір зерен муліту та необхідні кількість та гомогенність склофази.

Проведення ГІП під тиском (100...200) МПа спочатку при температурі (870...920)°C протягом (3...5) годин, далі при температурі (650...750)°C протягом (1...10) годин, а потім при температурі (870...920)°C протягом (1...5) годин дозволяє здійснити капсулювання РАВ, наприклад у вигляді ВТВЗ, у герметичний моноблок із муліто-тридимітової кераміки з дрібнозернистою високощільною структурою, яка забезпечує підвищену радіаційну та корозійну стійкість матеріалу.

Приклад 1

До каолінового порошку та молотого граніту, які взяті у кількостях 57% (тут й далі % масові) та 10% відповідно, і які мають розмір частинок менше 40 мкм, додають 33% Al_2O_3 у вигляді водяного шлікеру. Додана кількість Al_2O_3 забезпечує у вихідній шихті необхідний кременевий модуль, що дорівнює 1,22. Кількість дистильованої води для виготовлення шлікеру беруть такою, щоб співвідношення твердої та рідкої фракцій (Т:Ж) було, наприклад 1:4. Далі проводять гомогенізацію суміші перемішуванням, наприклад у кульовому млині, протягом 10 годин. Гомогенізовану суміш потім висушують при температурі 100°C до залишкової вологості $\sim 3\%$. Отриманий спік подрібнюють до стану порошку із розміром частинок ≤ 40 мкм. З одержаної суміші формують заготовки днища, кільцевих елементів та кришки. Сформовані заготовки піддають термообробці на повітрі при 1250°C протягом 8 годин для синтезу муліту та гомогенної склофази. Далі заготовки розміщують у металевому контейнері, у отворах кільцевих заготовок розташовують РАВ, контейнер герметизують та проводять ГІП під тиском 175 МПа спочатку при температурі 920°C протягом 5 годин для отримання максимальної густини, далі при температурі 670°C протягом 2 годин для утворення зародків SiO_2 , а потім при температурі 920°C протягом 5 годин для кристалізації α -тридиміту. В результаті отримано керамічний матеріал такого фазового складу: муліт - 60%, α - Al_2O_3 - 15%, α -тридиміт - 11%, α -кристобаліт - 3%, склофаза до 5%. Густина керамічного матеріалу - 2,6 г/см³. Переважні розміри зерен муліту до 10 мкм, α - Al_2O_3 до 25 мкм, дрібнозернисті утворення α -тридиміту мають розміри 0,5...3 мкм.

Приклад 2

До каолінового порошку та меленого розміру альбітиту, які взято у кількості 48,52% та 8,51% відповідно, та мають розмір частинок менше 40 мкм, додають 42,97% $\text{Al}(\text{OH})_3$. До суміші порошоків додають дистильовану воду у співвідношенні Т:Ж=1:3. Додавання $\text{Al}(\text{OH})_3$ забезпечує кременевий модуль суміші 1,24. Для досягнення гомогенності суміші проводять ретельне перемішування,

наприклад в кульовому млині протягом 5 годин. Далі гомогенізовану суміш висушують при температурі 100-300°C до залишкової вологості ~ 3%. Отриманий спік подрібнюють до стану порошку з розміром частинок $\leq 40\text{мкм}$. З отриманого порошку формують заготовки у вигляді днища, кільцевих елементів та кришки. Сформовані заготовки піддають термообробці на повітрі при 1200°C протягом 10 годин для синтезу муліту та гомогенної склофази. Далі, заготовки розміщують у металевому контейнері, у отворах кільцевих елементів розташовують РАВ, контейнер герметизують та здійснюють ГІП під тиском 120МПа та температурі спочатку 890°C протягом 3 годин для досягнення максимальної густини, далі при 700°C протягом 10 годин для утворення зародків SiO_2 , а потім при 900°C протягом 1 години для кристалізації α -тридиміту. В результаті отримано керамічний матеріал такого фазового складу: муліт - 65%, α -кварц - 1%, α -тридиміт - 29%, α - та β -кристобаліт до 2%, склофаза до 10%. Густина керамічного матеріалу - $2,63\text{г/см}^3$. Переважні розміри зерен муліту до 8-12мкм, α -тридиміту - (0,5...3)мкм.

Приклад 3

До каолінового порошку марки П-3, додають 75% солі $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, яку розчинено у воді. Далі при перемішуванні додають дистильовану воду до співвідношення Т:Ж=1:3. Кременевий модуль цієї суміші складає 1,96. Суміш перемішують протягом 2,5 годин. Далі гомогенізовану суміш сушать при температурі 300°C для розкладання $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протягом 2,5 годин. Отриманий спік

подрібнюють до порошку з розміром частинок $\leq 40\text{мкм}$. З отриманої суміші формують заготовки у вигляді днища, кільцевих елементів та кришки. Сформовані заготовки піддають термообробці на повітрі при 1200°C протягом 5 годин для синтезу муліту та гомогенної склофази. Далі заготовки розміщують у металевому контейнері, у отворах кільцевих заготовок розташовують РАВ, контейнер герметизують та проводять ГІП під тиском 190МПа спочатку при температурі 900°C протягом 5 годин для досягнення максимальної густини, далі при 730°C протягом 2 годин для утворення зародків SiO_2 , а потім при 890°C протягом 3 годин для кристалізації α -тридиміту.

В результаті отримано керамічний матеріал такого фазового складу: муліт -78%, α -кварц -1%, α -тридиміт -15%, α - та β -кристобаліт до 1%, склофаза до 10%. Густина керамічного матеріалу - $2,98\text{г/см}^3$. Переважні розміри зерен муліту до 12мкм, α -тридиміту до 3мкм.

Як видно з прикладів, запропонований спосіб капсулювання РАВ дозволяє отримати матеріал, складовими якого є кристалічні фази, а кількість склофази незначна, що гарантує тривалу фазову стабільність матеріалу. В той час як, керамічний матеріал, що отримано за способом, який вибрано як прототип, має у своєму складі не менше 40% склофази.

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує, у порівнянні із способом, який обрано як прототип, більш високу надійність захоронення РАВ.