

**Пеналы из карбида кремния
для изоляции высокоактивных отходов
(ВАО) и отработавшего ядерного топлива
(ОЯТ)
в геологических формациях**

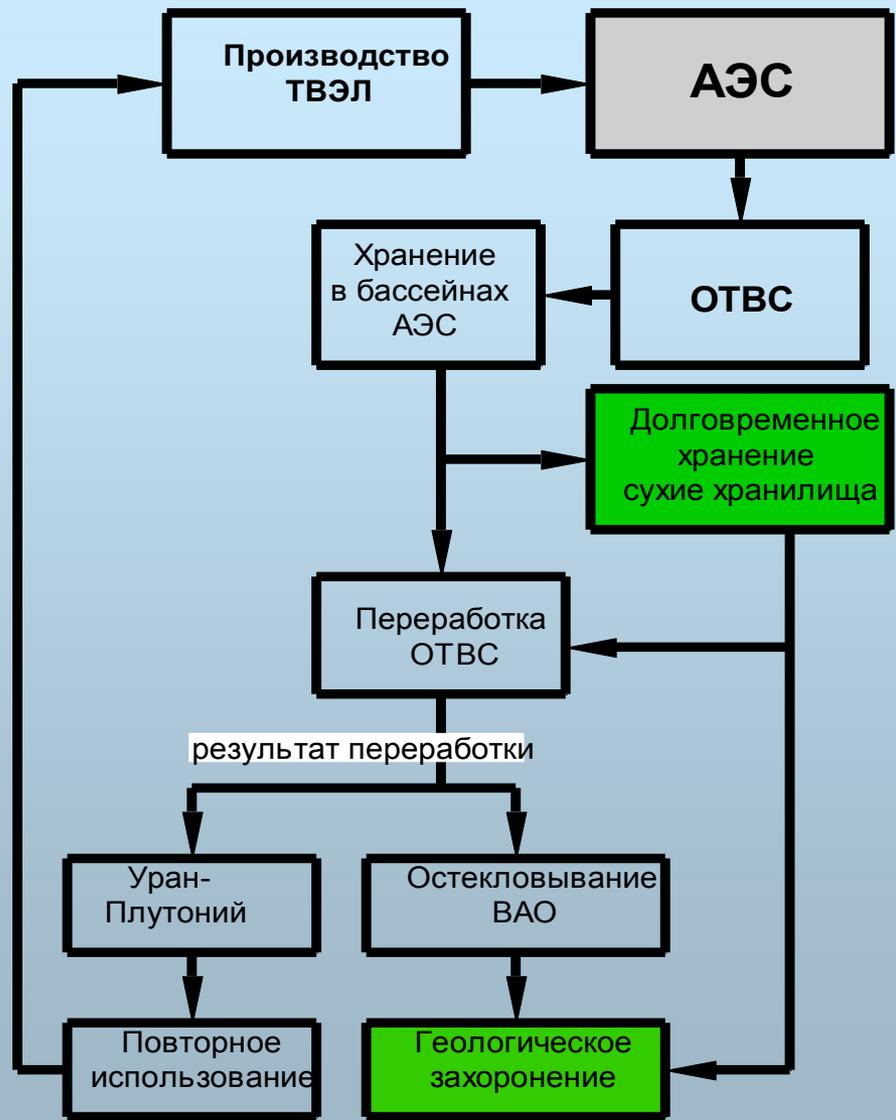
- Закон РФ от 21.02.1992 N 2395-1(ред. от 07.05.2013)"О недрах"
- Статья 8. Ограничение пользования недрами
«Пользование отдельными участками недр может быть ограничено или запрещено в целях обеспечения национальной безопасности и охраны окружающей среды.

Пользование недрами на территориях населенных пунктов, пригородных зон, объектов промышленности, транспорта и связи может быть частично или полностью запрещено в случаях, если это пользование может создать угрозу жизни и здоровью людей, нанести ущерб хозяйственным объектам или окружающей среде».

- Развитие атомной энергетики возможно при следующих условиях: изоляции от среды обитания человека как накопленных высокоактивных ядерных отходов, так и создания системы, обеспечивающей исключение накопления подобных отходов.
- Федеральным законом РФ от 11.07.11 (Ст.11) введено создание единой государственной системы обращения с радиоактивными отходами.
- В рамках этой системы в Ст.12 введены требования к захоронению радиоактивных отходов:
- «Радиоактивные отходы, за исключением короткоживущих радиоактивных отходов, удельная активность которых в результате распада радионуклидов за время хранения может быть снижена до уровня, при котором такие отходы перестают быть радиоактивными отходами, подлежат обязательному захоронению в пунктах захоронения радиоактивных отходов.»

- В рамках этой системы (Ст.8) введены федеральные нормы и правила, регламентирующие обращение с радиоактивными отходами, устанавливающие требования к обеспечению безопасности при обращении с радиоактивными отходами, в том числе:
 - – критерии приемлемости радиоактивных отходов для их захоронения;
 - - требования к физико-химическим свойствам радиоактивных отходов и упаковкам радиоактивных отходов, установленные в целях безопасного захоронения радиоактивных отходов и обязательные для исполнения (Ст.3, п.4 ФЗ).
- В Ст.20.п.3 сказано: «1. принимать радиоактивные отходы на захоронение. Радиоактивные отходы, принимаемые на захоронение, должны соответствовать критериям приемлемости...»

Схема обращения с отработавшим ядерным топливом



МАГАТЭ (IAEA) о проблеме обращения с ВАО и ОЯТ



Надежная изоляция ОЯТ и высокоактивных отходов (ВАО) от среды обитания человека на тысячи лет является актуальнейшей задачей современности.

Девять принципов обращения с радиоактивными отходами опубликованы МАГАТЭ в 1996 году.

Впоследствии в несколько откорректированном виде они вошли в «Объединенную конвенцию по безопасному обращению с ОЯТ и РАО» (подписана Россией в январе 1999 года).

В соответствии с концепцией МАГАТЭ решение этой проблемы заключается в изоляции ВАО и ОЯТ в геологических формациях в специальных емкостях, которые должны сохранять герметичность на период времени, достаточный для распада радионуклидов и доведения их до фоновых значений.

Геологическая среда подразумевает наличие грунтовых вод, которые приводят к коррозии инженерных барьеров - пеналов, их разгерметизации и выносу радионуклидов через водоносные слои геосферы в среду обитания человека.

Материалы для пеналов

Индустриально развитые страны ведут обширные исследования по выбору материалов для емкостей, в которых будут захоронены ВАО и ОЯТ. К наиболее коррозионностойким материалам отнесены: медь, титан легированный 2% палладия - Канада, Швеция, Финляндия; сплав 22 на основе хром-никель-молибден (Cr-Ni-Mo) - США.

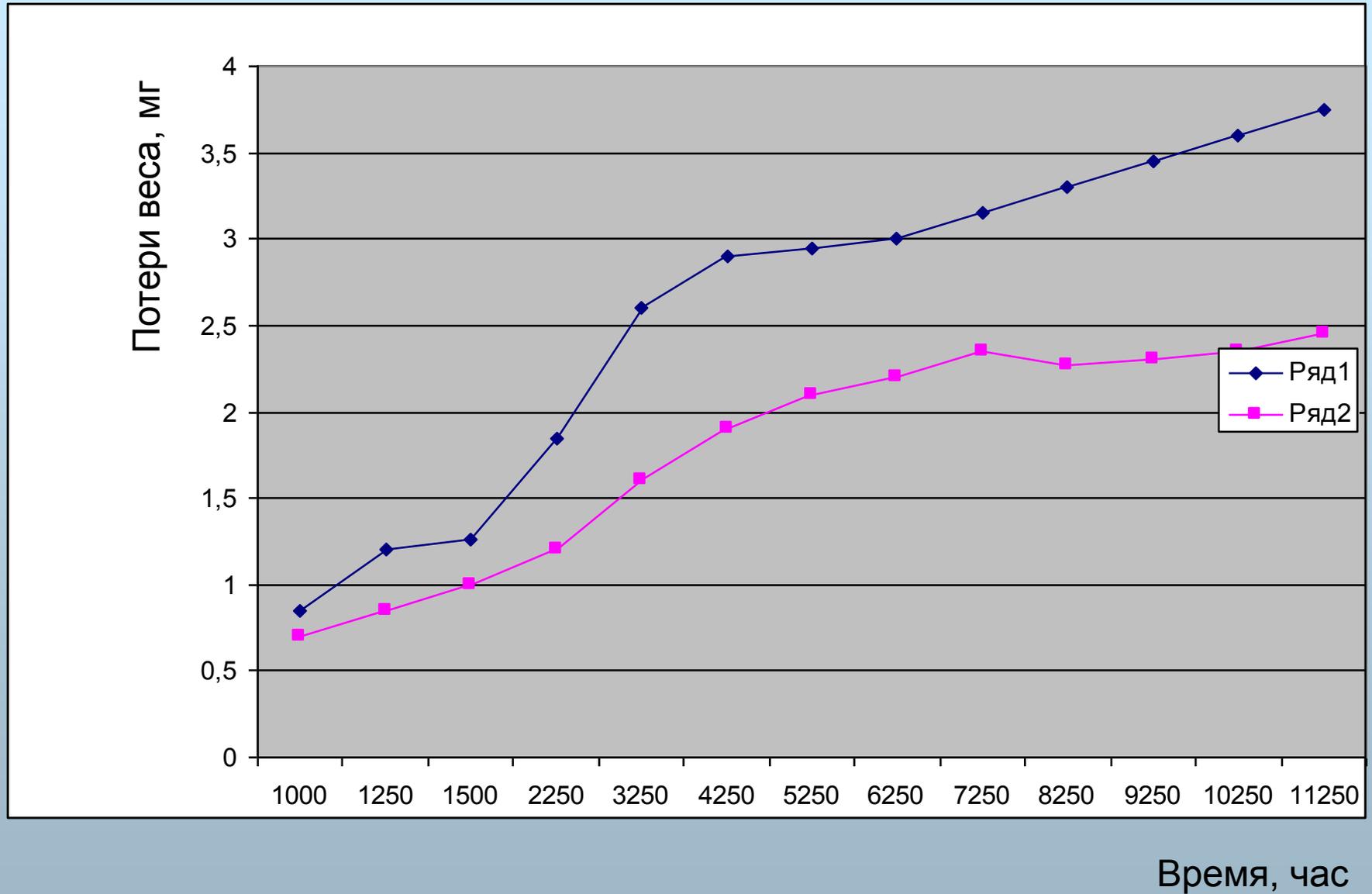
Все перечисленные материалы контейнеров обладают металлической проводимостью и поэтому склонны к локальной электрохимической коррозии (питтинговой, межкристаллитной, щелевой), что является их существенным недостатком.

На основании всесторонних исследований нами предложен карбид кремния (SiC) в качестве материала для емкостей (пеналов) для захоронения ВАО и ОЯТ в геологические формации.

Карбид кремния обладает уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических свойств при отличной коррозионной стойкости, а также способности к удержанию газофазных осколков деления. Упаковки, изготовленные из этого материала, позволят обеспечить надежную изоляцию РАО на десятки тысяч лет.

Данный вывод базируется на результатах глубоких исследований физико-химических свойств карбида кремния.

Коррозионная стойкость SiC



Определение толщины слоя коррозии карбида кремния за год,
170°C, pH – 8,1 ед.

Для расчета используем кривые зависимости изменения массы образца карбида кремния с увеличением ресурса времени испытаний коррозии в воде (Томск, Красноярск) в интервале 7250 час. – 6250 час. = 1000 час.

1. Томск: потеря массы образца карбида кремния (Δm [мг]) за 1000 часов в таблице составляет $\Delta m(\text{мг}) = 3,15 - 3,00 = 0,15$ мг.

а) значение скорости коррозии «К» за год определяем из выражения

$$K = \frac{\Delta m \cdot 8760 \text{ час.}}{S \cdot 1000 \text{ час.}} \quad (1)$$

где K – скорость коррозии [мг/см²·год],
S – площадь образца – 5 см².

$$K = \frac{0,15 \cdot 8760}{5 \cdot 1000} = 0,26 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \text{ год}}$$

б) глубинный показатель коррозии «П» [мкм] за время 1 год: $P = K/\rho$, где K – скорость коррозии, ρ – плотность образца карбида кремния. Состав: 16% масс Si, 84% масс SiC, $\rho = 3,215$ (SiC теор.) · 0,84 + 2,52 (Si теор.) = 3,1 г/см³.

$$P = \frac{0,26 \text{ мг/см}^2 \text{ год}}{0,31 \cdot 10^4 \text{ мг/см}^3} = 0,8 \text{ мкм/}$$

P.S. Глубина пор в образцах карбида кремния за время испытаний 5 – 6 тыс. часов составляет не более 14 мкм.

2. Красноярск: потеря массы образца карбида кремния (Δm [мг]) за 1000 часов в таблице составляет $\Delta m(\text{мг}) = 2,35 - 2,20 = 0,15$ мг.

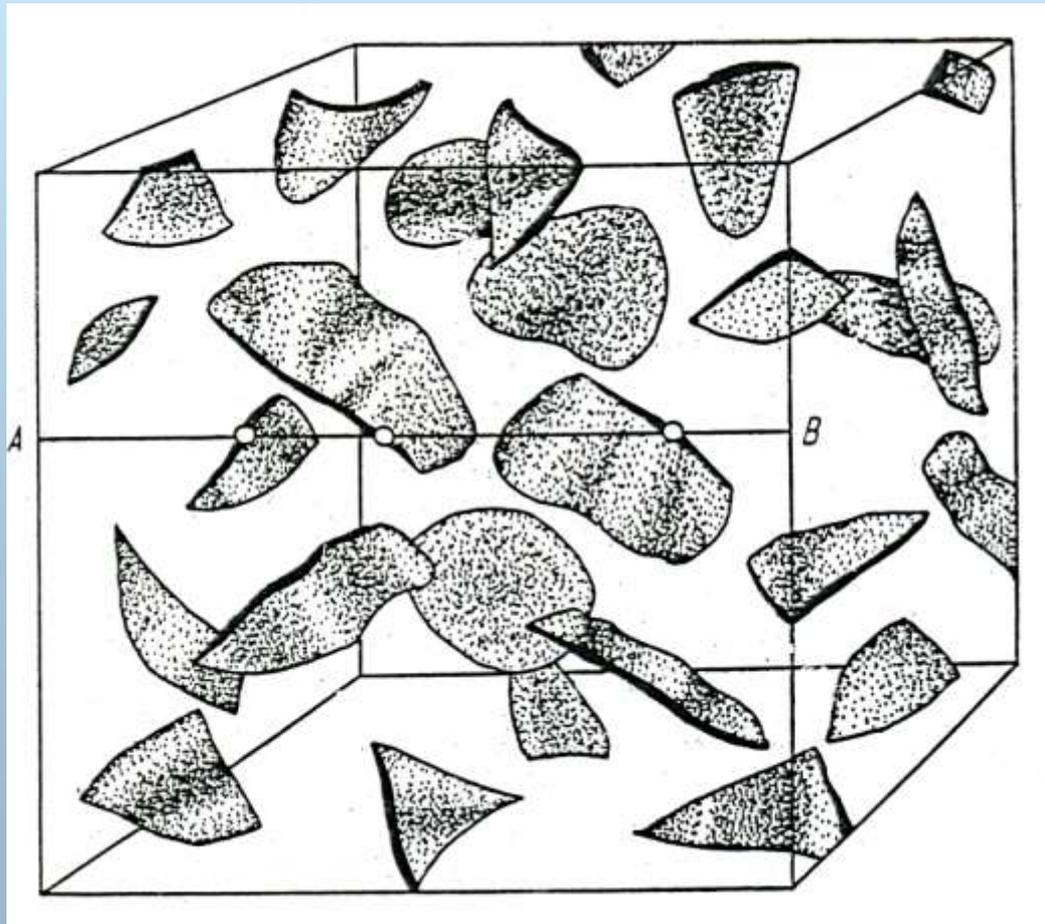
а) значение скорости коррозии «К» за год по выражению (1)

$$K = \frac{0,15 \cdot 8760}{5 \cdot 1000} = 0,26 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \text{ год}}$$

б) глубинный показатель коррозии «П» за 1 год:

$$P = \frac{0,26 \text{ мг/см}^2 \text{ год}}{0,31 \cdot 10^4 \text{ мг/см}^3} = 0,8 \text{ мкм/}$$

Пространственная структура, содержащая двухмерные элементы



Межкристаллитная коррозия (МКХ) аустенитных нержавеющей сталей

Сталь	Окислитель	Условия испытаний			Глубина коррозии	Глубина коррозии, * мкм/год
		Т °С	Р, МПа	Продолжительность		
1x18Н9	Дистиллированная вода, насыщенная O ₂	340	15	1100 час	1-2 зерна	80-160
1x18Н9	Дистиллированная вода с 1-2 мг/л O ₂	200	15	2000 час	1 зерно	40-50
1X18Н9Т	Чистый пар, деаэрированный	550	25	3000 час	12 мкм	350
1x18Н9Т	Дистиллированная вода + 43 мг/л Cl ⁻ +6 мг/л O ₂	350	20	2000 час	1-3 зерна	40-120
1x14НЗАГ9	Морская вода при переменном погружении			3-4 месяца	сильная МКК	
1x14НЗАГ9 Д2	Морская вода при переменном погружении			3-4 месяца	сильная МКК	

*** Пересчет в предположении среднего размера зерна = 10 мкм

Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей, м., Химия, стр.16,1969

Составы грунтовых вод в различных регионах мира

	Содержание компонентов в водах из горных пород, мг/литр (=ppm)					
	Гранит Япония	Песчанник Миссисипи США	Каменная соль Юга, США	г. Томск	г. Красноярск	Морская вода
Na	15,6	7,9	18,8	111,2	66	10,65
K	0,5	7,08	5,99	-	-	380,0
Ca	10,4	34,0	52,7	3,7	42	400,0
Mg	1,0	3,92	39,2	0,6	9	1,27
Sr	-	1,52	2,0	-	-	13,0
Cl	5,8	198,7	241,0	6,43	14	18,9
Br	-	2,04	3,08	-	-	65
SO ₄	13,6	0,176	0,4	2,47	44	0,9
SiO ₂	16,6	17,0	-	-	-	-
Fe	-	79,0	750,0	-	-	-
Mn	-	47,0	260,0	-	-	-
Zn	-	6,0	60,0	-	-	-
Ba	-	25,0	8,0	-	-	-
Li	-	49,0	66,0	-	-	-
NH ₄	-	55,0	849,0	-	-	-
HCO ₂	50,8	-	1,1	235,6	336	146,0
Pb	-	6,0	-	-	-	-
Al	-	66,0	-	-	-	-
Cu	-	6,0	-	-	-	-
pH	8,3		6,5	8,0	7,95	8,1
Плотность, г/см ³		1,22	1,331			

«Также следует помнить – ни в коем случае не допустим контакт нержавеющей стали и обычных углеродистых потому, что нержавейка в результате контакта с «ржавеющими» сталями сама начинает ржаветь. Известно множество случаев, когда нержавеющие емкости, установленные на платформе из обычной стали, со временем начинали течь.»

Меньшиков А. Г., к. т. н., доцент, Реброва Е.М., ст.преп., кафедра
Материаловедения
НТУ «Харьковский политехнический институт»

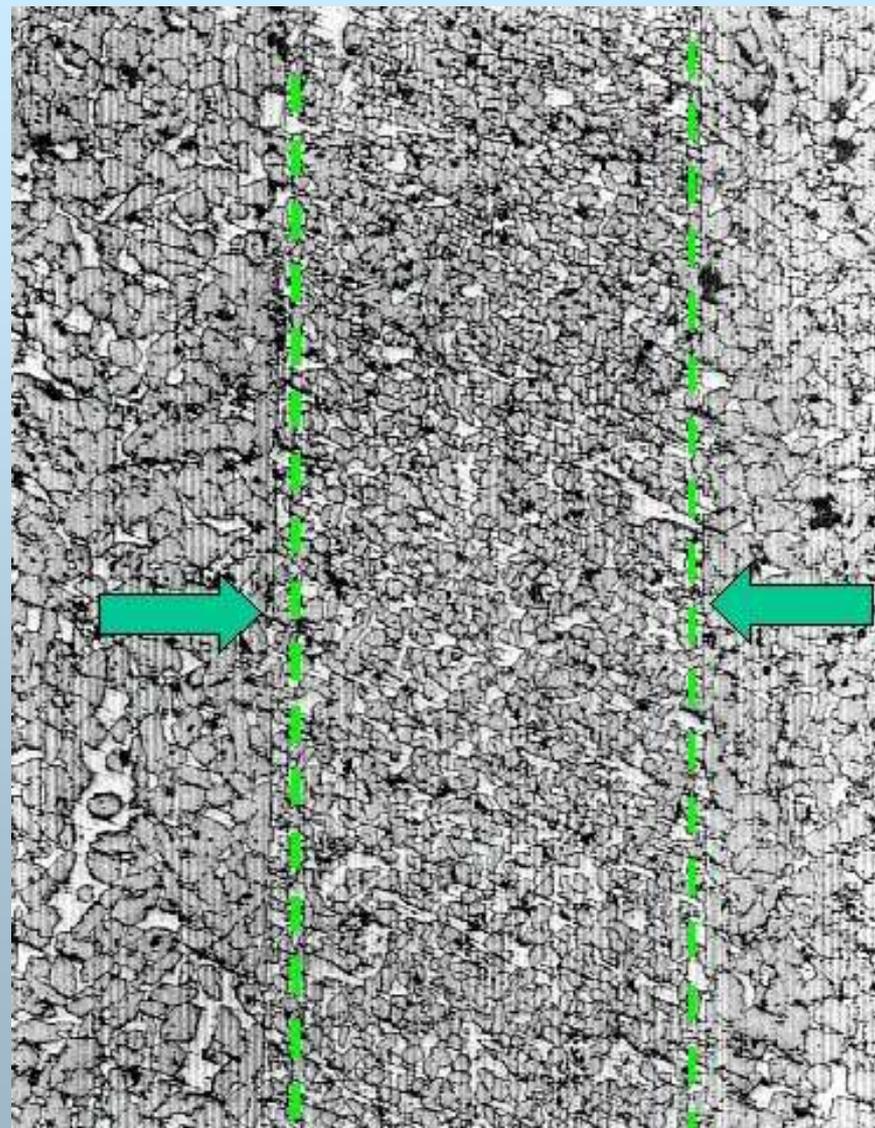
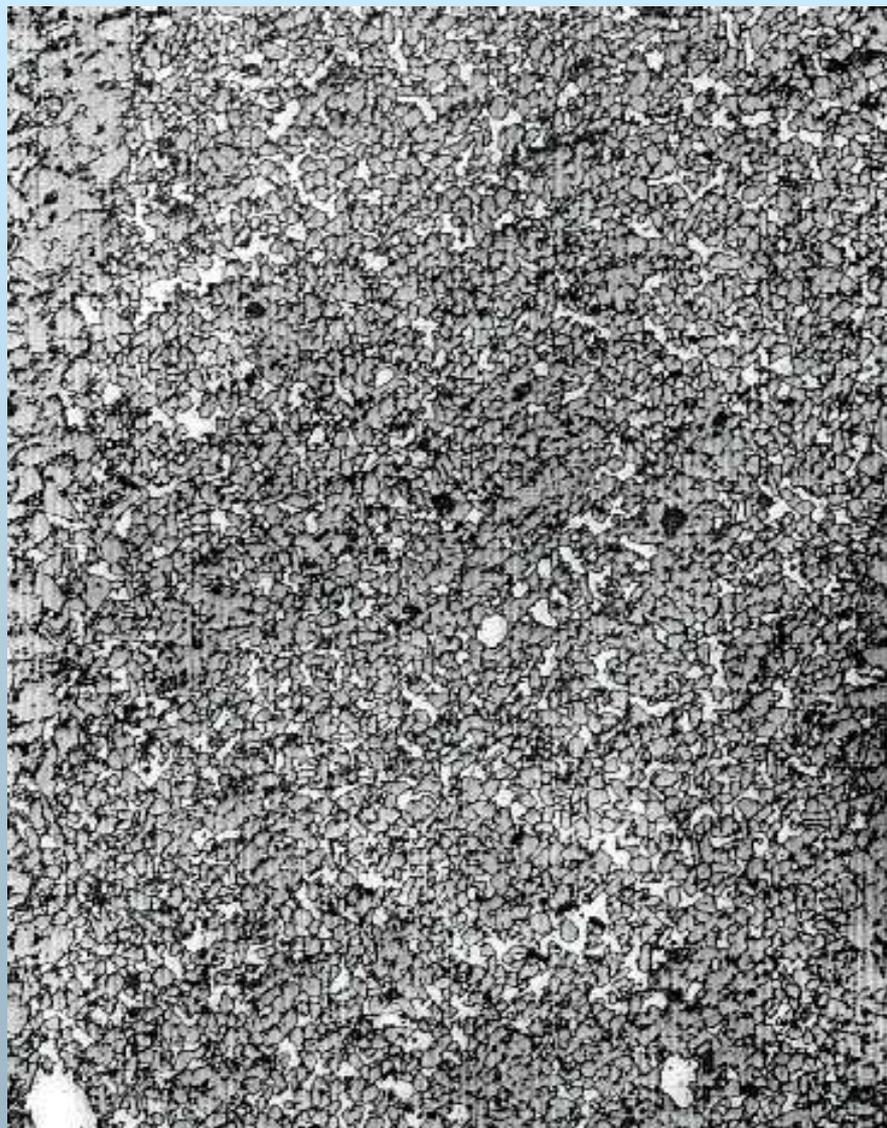
Свойства карбида кремния в сравнении со свойствами материалов, используемых для изготовления пеналов в настоящее время

Материал	Тепло-Проводность, Вт/м°С при 20°С	Плотность г/см ³	Скорость коррозии, мкм/год	Предел прочн. на изгиб, МПа	Изменение объема при облучении Флюенс 10 ²¹ н/см ² +ΔV/V ₀ %	Содержание в земле, %
Карбид кремния	160	3,2	0,6	300	0,2	Si=26,7 C=0,09
Медь	380	8,94	47	-	6	Cu=0,01
Титан	22,0	4,54	6	-	-	Ti=0,06
Нержавеющая сталь	16,0	7,85	18	-	7	Fe=6,0 Cr=0,03 Ni=0,02

Ампула из карбида кремния для уран-циркониевых (U-Zr) ТВЭЛов реакторов ледокольного флота (толщина стенки 30 мм, длина 2500 мм)



Сварной шов толстостенной трубы



Расчет пенала на ударные нагрузки

Методом математического моделирования решена задача по определению толщины стенки пенала и толщины и модуля упругости демпфирующего слоя, предотвращающих разрушение пенала от ударов, возможных при загрузке пеналов и перемещении их к транспортному контейнеру.

Выводы

1. Проведено моделирование напряженно-деформированного состояния ампулы при падении пенала на стальную плиту с высоты 1.2 м.
2. Рассмотренные варианты положения оси пенала при ударе позволяют предположить, что максимальные напряжения в ампуле реализуются при боковом ударе. Максимальные растягивающие напряжения достигают 88 МПа (сжимающие напряжения несколько больше, но не являются определяющими). Прочность керамики, при пределе прочности 250 МПа, обеспечивается.
3. Увеличение жесткости прослойки в 10 раз приводит примерно к трехкратному возрастанию напряжений и является недопустимым.

Мнения независимых организаций

1. «Одним из перспективных подходов при решении этой проблемы может служить использование тигель-контейнеров из карбида кремния».

«Проблемы обращения с радиоактивными отходами в России». ОФТПЭ РАН и Научного совета по атомной энергетике ОФТПЭ РАН по результатам совместной Научной сессии ОФТПЭ РАН, Научного совета по атомной энергетике ОФТПЭ РАН и секции НТС Минатома России. Бюллетень по атомной энергии, 21 июня 2002 г.

2. «...карбид кремния перспективным материалом для создания контейнеров для упаковки в них иммобилизованных в минералоподобных матрицах ВАО».

Международный центр по обращению с ОЯТ и ВАО опубликовал 20.03.2007г. *«Проектное видение облика международного центра по обращению с ОЯТ и ВАО».*

Авторы И.Л.Рыбальченко, В.Д.Сафутин, М.И.Завадский, О.П.Анисимов, (ФГУП «ГИ «ВНИПИЭТ»), Ю.А.Ревенко (ФГУП «ГХК»), В.Н.Романовский (НПО «Радиевый институт»)

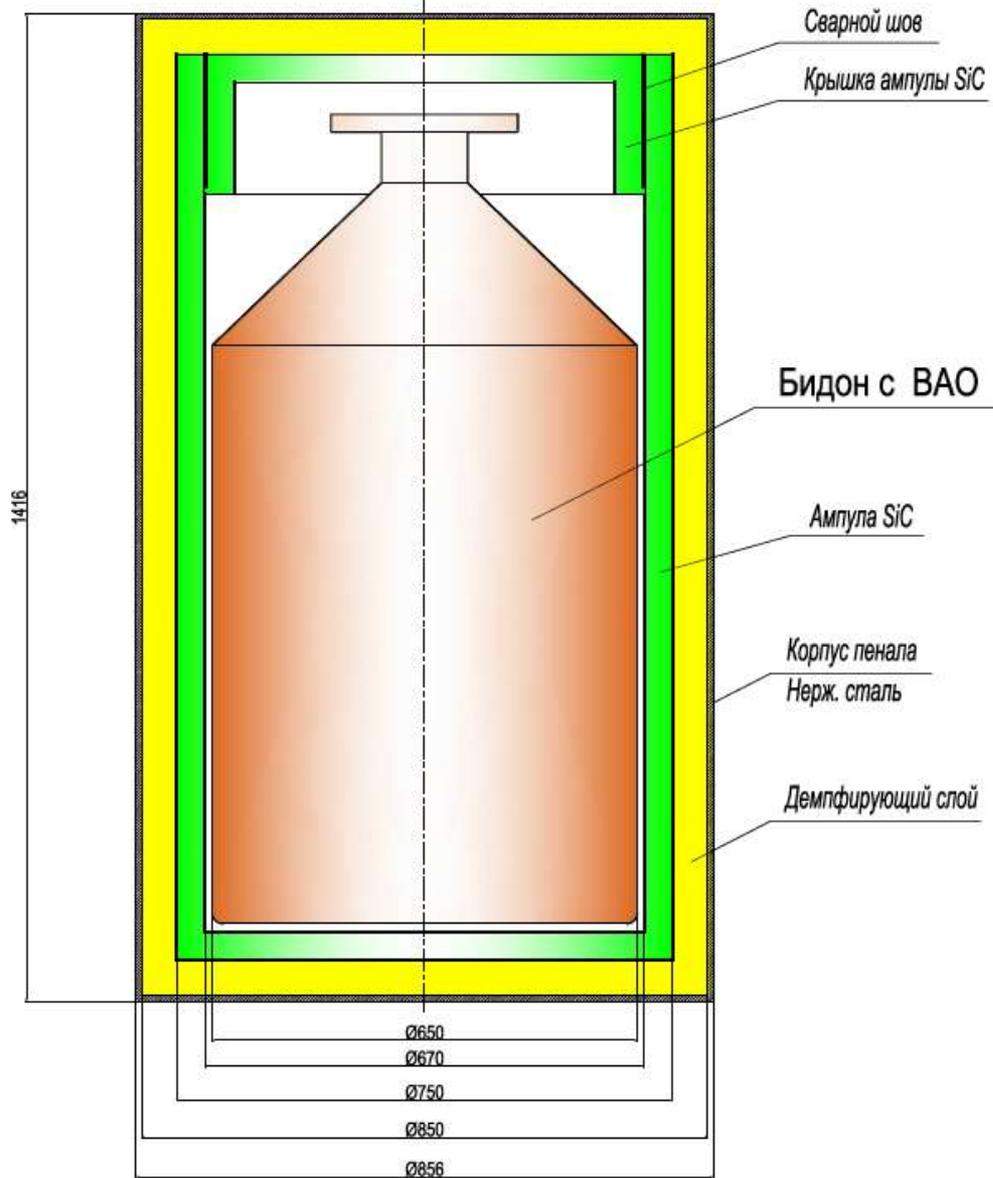
3. «Использование герметичных пеналов из карбида кремния позволит в самое короткое время решить одну из сложнейших проблем атомной отрасли – изоляцию дефектных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов)»

«Инженерно-экологические и конструктивно технологические проблемы создания инженерных барьеров при долговременном хранении и окончательном захоронении отработавшего ядерного топлива в недрах земли» Л. Кедровский, С.А. Чесноков, В.М. Фридкин, А.А. Цернант, А.В. Носарев, И.М. Кузьменко, Л.Б. Максименко, И.Л. Писарев, Ю.В. Архипенко, А.Э. Кокосадзе.

Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Издательство Московского государственного горного университета; 2005 г. ISSN 0236-1493, №4, стр. 88-95

(Авторы доклада приносят благодарность сотруднику ФГУП НИИ НПО «Луч» к.т.н. Г.И. Бабаянцу за предоставленные материалы)»

Пенал для ВАО
с ампулой из карбида кремния

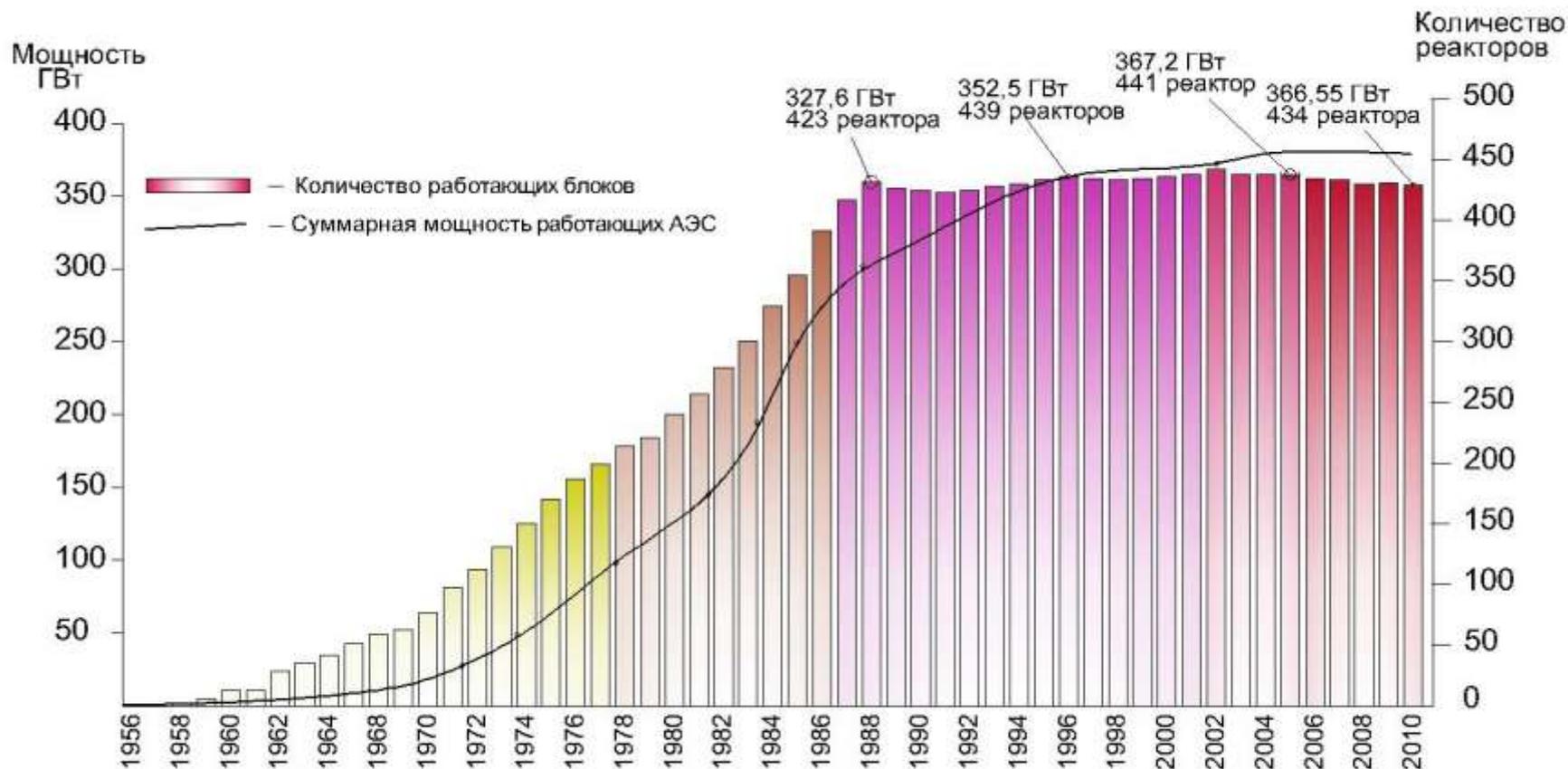


Справочная информация

Радионуклиды, определяющие активность и токсичность облученного топлива

Временной интервал, год (период полураспада)	Определяющие радионуклиды
до 100	^{55}Fe , ^{58}Co , ^{59}Ni , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{147}Pm , $^{154,155}\text{Eu}$
100 - 1000	^{137}Cs , ^{90}Sr
1000 - 10000	^{151}Sm , $^{59,63}\text{Ni}$, ^{60}Co , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{93}Zr , ^{94}Nb
$10^4 - 10^5$	^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{93}Zr , ^{94}Nb
$> 10^5$	^{129}I , ^{99}Tc , ^{239}Pu

Суммарная мощность работающих АЭС во всем мире

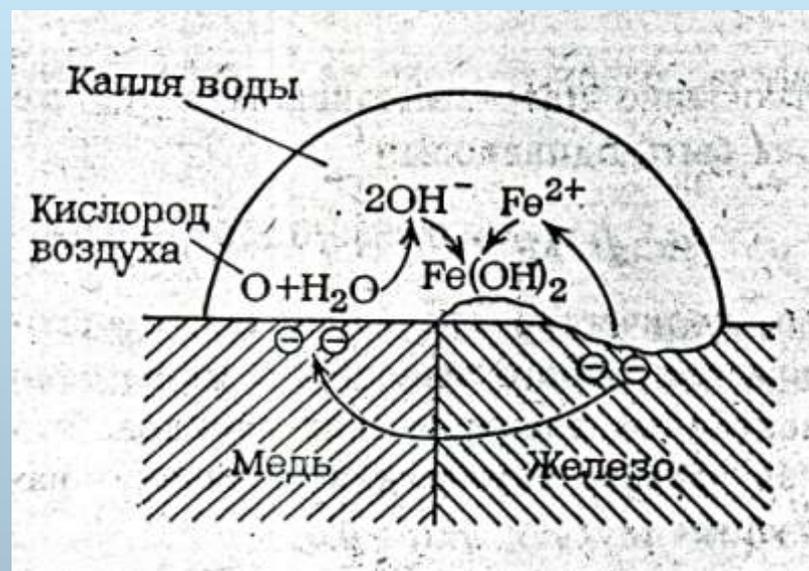


Электрохимия коррозии металлов

Стандартные электрохимические потенциалы некоторых элементов при 25°C по отношению к стандартному водородному электроду

Элемент и электродная реакция	Стандартный потенциал E° , В
Li \rightleftharpoons Li ⁺ + e ⁻	+ 3,045
K \rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻	+ 2,925
Ca \rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2e ⁻	+ 2,87
Na \rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻	+ 2,714
Mg \rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻	+ 2,37
Al \rightleftharpoons Al ³⁺ + 3e ⁻	+ 1,66
Zn \rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,763
Fe \rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,440
Ni \rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,250
Sn \rightleftharpoons Sn ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,136
Pb \rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,126
H ₂ \rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e ⁻	0,000
Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e ⁻	- 0,337
2I ⁻ \rightleftharpoons I ₂ + 2e ⁻	- 0,536
Fe ²⁺ \rightleftharpoons Fe ³⁺ + e ⁻	- 0,771
Ag \rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻	- 0,799
2Br ⁻ \rightleftharpoons Br ₂ + 2e ⁻	- 1,065
2Cl ⁻ \rightleftharpoons Cl ₂ + 2e ⁻	- 1,359
Au \rightleftharpoons Au ³⁺ + 3e ⁻	- 1,50
2F ⁻ \rightleftharpoons F ₂ + 2e ⁻	- 2,65

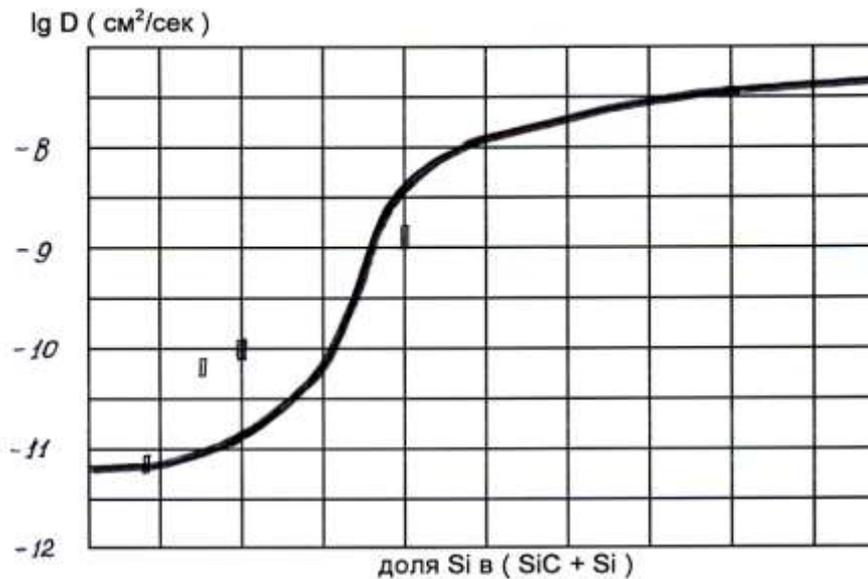
Схема механизма контактной коррозии Fe и Cu в присутствии H₂O



Физические свойства материалов на основе карбида кремния

Свойства	Сублимированный SiC	Реакционно-спеченный SiC (SiC + Si)	Реакционно-спеченный композит (SiC + Si + C)
Плотность, $\times 10^3$ кг/м ³	3,2 + 0,02	3,05 \pm 0,05	2,85 \pm 0,05
Пористость, %	0,1	1 - 2	1 - 2
Коэффициент теплового расширения(330К), $\times 10^6$ К ⁻¹	2,8	2,8	2,6
Теплопроводность (330 К), Вт/(м×К)	200 - 250	180 - 200	80 - 100
Модуль упругости, ГПа	480 - 500	359 - 400	200 - 240
Предел прочности при изгибе, МПа	260 - 300	220 - 270	120 - 140

Диффузионная проницаемость реакционно-связанного SiC



$$D_{эфф} = \frac{(3\varphi-1)D_1+2(1-\varphi)D_2}{4} + \sqrt{\frac{1}{16}((3\varphi-1)D_1+2(1-\varphi)D_2)^2 + \frac{1}{2}D_1D_2}$$

φ - доля Si в [SiC + Si]

D_1 - коэффициент диффузии в Si

D_2 - коэффициент диффузии в SiC

Перечень работ, выполненных ОАО «ГИ ВНИПИЭТ» (г. Санкт-Петербург) по теме «Разработка конструкций пеналов из карбида кремния для захоронения ВАО и ОЯТ»

- Разработано ТЗ к эскизному проекту на пенал для захоронения ПЭЛ судовых реакторов.
- Выпущен эскизный проект для захоронения ПЭЛ судовых реакторов с пояснительной запиской.
- Разработана программа и методика испытаний макетных образцов пеналов для ПЭЛ судовых реакторов.
- Разработано Техническое задание к эскизному проекту для захоронения ОЯТ реакторов ледокольного флота.
- Выпущен эскизный проект на пенал для захоронения ОЯТ реакторов ледокольного флота.
- Разработан Технический проект пенала для захоронения ОЯТ ледокольного флота с разработкой рабочей конструкторской документации.
- Проведены технико-экономические расчеты стоимости пеналов из карбида кремния с выпуском отчета.
- Выпущен отчет «Обоснование безопасности хранения неперерабатываемых ОТВС атомного флота в ТУК (транспортно-упаковочный контейнер)».
- Разработано Техническое задание на ОКР «Разработка тигель-капсулы из карбида кремния для отверждения и захоронения высокоактивных отходов».
- Выпущена пояснительная записка к эскизному проекту на тигель-капсулы из карбида кремния для отверждения и захоронения высокоактивных отходов.
- Разработано техническое задание к техническому проекту пенала из карбида кремния для захоронения поглощающих стержней (ПЭЛ) АЭС.