

На правах рукописи

**Е Мьинт Лат**

# **Кинетика выделения низкоактивной воды из цементных матриц**

05.17.02 – Технология редких,  
рассеянных и радиоактивных элементов

## **Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2011**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Растунова Ирина Леонидовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Очкин Александр Васильевич  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

кандидат технических наук,  
Овчаров Андрей Валентинович  
ООО «Интернэшнл Бизнес Релейшенс»

Ведущая организация: Институт физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 22 декабря на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом. 20, корпус 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ в 17 часов.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.09  
кандидат технических наук

Растунова И.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие ядерной энергетики связано с необходимостью решения экологических проблем, в том числе возникающих при обращении с радиоактивными отходами, образующимися на предприятиях ядерной индустрии. Имеющиеся в настоящее время технологии переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) позволяют проводить надежную иммобилизацию большинства радионуклидов за исключением трития. Этот радиоактивный изотоп водорода, мягкий  $\beta$ -излучатель с периодом полураспада 12,35 года, является генетически значимым радионуклидом и занимает особое место среди низкоэнергетических излучателей вследствие способности обмениваться с водородом воды и других соединений, входящих в состав организма (в частности, может быть усвоен молекулами ДНК). Нормами радиационной безопасности НРБ-99 в России был установлен допустимый уровень содержания трития в сбросных промышленных водах  $7,7 \cdot 10^3$  Бк/кг. В настоящее время на предприятиях атомной промышленности накоплены значительные количества (тысячи тонн) низкоактивных водных отходов с концентрацией трития на уровне  $10^4$ - $10^7$  Бк/кг. Также тритий присутствует в виде воды в низко- и среднеактивных неорганических ЖРО, образующихся при переработке ОЯТ и подлежащих захоронению. Вследствие того, что тритий находится в материнской матрице ЖРО – воде, возникает необходимость применения особых технологических решений при их иммобилизации. В частности, необходимо, чтобы все технологические процессы проходили при невысокой (комнатной) температуре, чтобы не допустить увеличения дозовой нагрузки на персонал за счет поступления трития в окружающую среду в виде паров воды. Одним из перспективных способов утилизации тритийсодержащих водных РАО является их использование при производстве связующего материала для процесса цементирования, нашедшего широкое применение для отверждения низкоактивных ЖРО. При этом одной из важнейших задач является обеспечение надежной иммобилизации радионуклида в цементной матрице. Существующие стандартные методики оценки качества иммобилизационных матриц основаны на определении скорости выщелачивания «классических» радионуклидов в жидкую фазу и не могут использоваться для оценки надежности фиксации тритийсодержащих водных отходов, поскольку тритийсодержащая вода может выделяться из матриц также за счет испарения.

**Цель работы.** Разработка методики определения скорости выделения тритийсодержащей воды из минеральных матриц при контакте с влажным воздухом и получение базы кинетических характеристик процесса.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые:

1. Разработана методика исследования скорости выделения трития из минеральных матриц, включающих в себя тритийсодержащую воду, при контакте с воздухом.
2. Получена экспериментальная база кинетических характеристик процесса выделения трития из матриц портландцемента с различным водоцементным отношением и фосфатной керамики при контакте с влажным воздухом при различных температурах, влажности и скорости потока воздуха. Показано, что с увеличением температуры, скорости потока воздуха и водоцементного отношения выделение трития из матриц возрастает.
3. Показано, что процесс выделения трития при контакте с влажным воздухом происходит за счет негидратированной воды и лимитируется диффузионными процессами в отвержденных матрицах.

**Практическая значимость.**

1. Разработанный способ исследования скорости выделения трития из цементных матриц может служить основой для создания стандартной методики определения надежности иммобилизации тритийсодержащей воды при отверждении ЖРО.
2. Полученные экспериментальные зависимости кинетических характеристик процесса выделения трития при контакте с влажным воздухом могут быть использованы для оценки рисков радиационного воздействия отвержденных РАО на персонал и окружающую среду.
3. Показано, что уменьшение водоцементного отношения приводит к повышению надежности фиксации тритийсодержащей воды в цементных матрицах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XXIII – XXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «Успехи в химии и химической технологии» «МКХТ-2009» - «МКХТ-2011» (г. Москва, 2009 – 2011 гг.); Четвертой Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озерск, 2010 г.); XIII Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях» (г. Звенигород, 2009 г.); XIV Междуна-

родной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (г. Звенигород, 2010 г.)

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликованы 1 тезисы докладов на конференциях и 4 статьи, в том числе 1 в журнале, рекомендованном ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы - 125 страниц, включая 24 рисунка, 30 таблиц и библиографию из 156 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

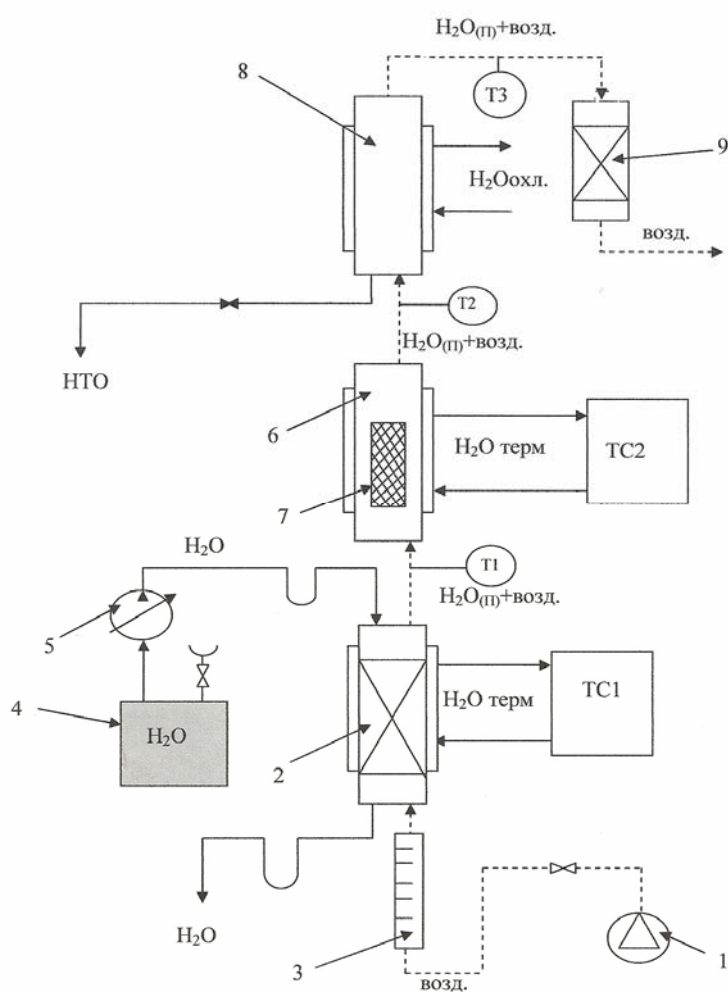
**Глава 1. Литературный обзор.** В данной главе приведен обзор литературных данных о современном состоянии работ, направленных на решение задачи обращения с жидкими радиоактивными отходами, в частности – с низкоактивными водными тритийсодержащими отходами. Рассмотрены и проанализированы способы отверждения низкоактивных ЖРО, научные и технические аспекты их цементирования, методики определения выщелачивания радионуклидов из отвержденных РАО. Обзор литературы завершается выводами, в которых обосновывается цель работы и выбор экспериментальных и расчетных методик.

**Глава 2. Методика проведения экспериментов.** Глава посвящена изложению экспериментальных, аналитических и расчетных методик, использовавшихся в работе. Особое внимание уделено разработанной в рамках настоящей работы методике исследования кинетики выделения трития из цементных блоков при контакте с паровоздушной смесью.

Для проведения исследования скорости выделения трития из цементных блоков при контакте с паровоздушной смесью в проточной системе была разработана методика и создана экспериментальная установка, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1. Основным элементом установки является термостатируемая колонна (6) с внутренним диаметром 34 мм и высотой 250 мм, в которую помещается цементный образец (7). В нижнюю часть колонны подается поток воздуха, предварительно насыщенного парами воды природного изотопного состава в термостатируемой колонне (2) высотой 30 мм и внутренним диаметром 25 мм, заполненной спирально-призматической насадкой диаметром  $2 \times 2 \times 0,2$  мм. На выходе из колонны (6) парогазовая смесь попадает в холодильник-сепаратор (8), где происходит конденсация паров воды. Далее поток воздуха осушается в ловушке с силикагелем (9) и сбра-

сывается вентиляцию. Наличие двух систем термостатирования позволяет проводить исследования при переменной влажности воздуха, поступающего в колонну (6). В ходе проведения опыта производится отбор проб конденсата из холодильника-сепаратора (8). Изотопный анализ проводится методом жидкостной сцинтилляции на приборе РЖС-04 с использованием сцинтилляционного раствора Ultima Gold LLT. Относительная ошибка определения концентрации трития в пробе не превышала 6%.

В качестве стандартных условий испытаний предложены следующие условия: давление 0,1 МПа, температура  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ , влажность воздуха  $(97 \pm 2)\%$ , поток воздуха  $0,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ .



- 1 – компрессор;
- 2 – насытительная колонна;
- 3 – ротаметр;
- 4 – емкость с водой природного изотопного состава;
- 5 – дозирующий насос мембранного типа;
- 6 – реакционная колонна;
- 7 – образец;
- 8 – холодильник-сепаратор;
- 9 – силикагелевая ловушка;
- TC1, TC2 – термостаты;
- T1 -T3 – измерители температуры и влажности.

Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения экспериментов в проточной системе

В работе испытывали блоки из портландцемента (ПЦ) марки 500 и фосфатной керамики (ФК), изготовленные в ГУП МосНПО «Радон» с использованием рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{NO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  (концентрация каждой соли 4 г/л) на основе тритийсодержащей воды с концентрацией трития  $1,42 \cdot 10^6$  Бк/кг. Отверждение матриц проводилось без температурной обработки и контакта с окружающей средой. Блоки имели цилиндрическую форму, диаметр 30 мм и высоту ~112 мм, их геометрическая по-

верхность принималась равной 120 см<sup>2</sup>. Исходная активность трития в блоке (A<sub>0</sub>) рассчитывалась, исходя из массы блока, концентрации трития в рабочем растворе и водоцементного отношения (В/Ц), равного отношению массы воды к массе сухих компонентов.

По результатам каждого эксперимента на основании измеренной активности проб конденсата рассчитывали:

– количество трития, выделившееся из блока за период времени между отбором проб (A<sub>обм</sub>, Бк):

$$A_{обм} = G_{H_2O} \cdot \Delta\tau \cdot A_{пр} \quad (1)$$

где: G<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – поток конденсата, л/ч; A<sub>пр</sub> – активность пробы, Бк/л; Δτ – промежуток времени между отборами проб, ч;

– удельную скорость выделения трития (V<sub>уд</sub>, Бк/ч·см<sup>2</sup>), отнесенную к геометрической поверхности блока:

$$V_{уд} = \frac{A_{обм}}{\Delta t \cdot S} ; \quad (2)$$

– относительную удельную скорость выделения трития, нормированную к исходной активности блока (V<sub>уд</sub><sup>\*</sup>, 1/ч·см<sup>2</sup>):

$$V_{уд}^* = \frac{V_{уд}}{A_0} \quad (3)$$

– суммарное количество трития (A<sub>сумм</sub>, Бк) определяли сложением всех значений A<sub>обм</sub> к данному моменту времени τ;

– остаточную активность в блоке (A<sub>ост</sub>, Бк):

$$A_{ост} = A_0 - A_{сумм} ; \quad (4)$$

– степень обмена (F):

$$F = \frac{A_{сумм}}{A_0} . \quad (5)$$

### **Глава 3. Результаты экспериментов и их обсуждение.**

Представлены результаты исследования кинетики выделения трития из отвержденных матриц при контакте с жидкой водой и влажным воздухом.

#### 3.1. Кинетика выделения тритийсодержащей воды из матриц портландцемента

Исследование кинетики выделения трития из матрицы портландцемента марки 500 при контакте с жидкой водой проводилось с использованием блока ПЦ2-1 (m=142,4 г; В/Ц=0,7; A<sub>0</sub>=71600 Бк), который непосредственно перед помещением в отмывочную воду извлекали из герметичного тигля. Блок взвешивали и помещали в

сосуд, содержащий известное количество дистиллированной воды, после чего сосуд закупоривали для предотвращения испарения воды и выдерживали в течение 28 суток без перемешивания. Отбор проб для изотопного анализа проводился периодически, непосредственно перед которым жидкость в сосуде перемешивали для выравнивания концентрации трития по объему и получения представительной пробы. Перед проведением изотопного анализа пробу подвергали очистке путем простой перегонки.

Было показано, что накопление активности в отмывочной воде уменьшается со временем и практически перестает изменяться после 20 суток выдержки блока в воде, что соответствует установлению изотопного равновесия в системе. При этом за 28 суток эксперимента перенос трития из матрицы в жидкую воду составил приблизительно 50% от исходного содержания изотопа в образце. Также было показано, что зависимость относительной удельной скорости выделения трития от времени ( $\tau$ , сутки) удовлетворительным образом описывается зависимостью вида  $V_{уд}^* = 6,34 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^{-0,895}$ . На основании допущения о том, что перенос трития из матрицы в воду происходит только с участием негидратированной воды, была проведена оценка ее количества в матрице, которое составило около 66%.

Исследование кинетики выделения трития при контакте с влажным воздухом проводилось использованием нескольких партий образцов портландцемента, которые были изготовлены по идентичной методике в разное время. На рисунке 2 представлены типичные кинетические зависимости суммарного количества выделившегося трития и удельной скорости выделения трития от времени, полученные при потоке воздуха  $G=720$  нл/ч, температуре  $(41,5 \pm 1,5)^{\circ}\text{C}$  и влажности  $(95,8 \pm 3,5)\%$  с использованием блока ПЦ1-9\* ( $m=142,75$  г; В/Ц=0,7;  $A_0=82795$  Бк).

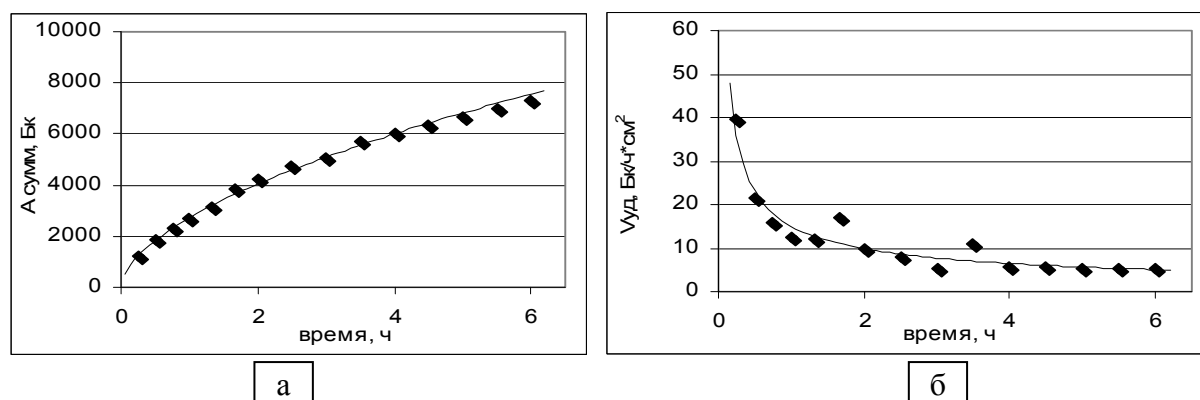


Рис.2. Зависимость суммарного количества выделившегося трития (а) и удельной скорости выделения трития (б) от времени эксперимента (блок ПЦ1-9)

\* Здесь и далее первая цифра означает номер партии, а вторая – порядковый номер блока. Например, «ПЦ1-9» означает, что блок изготовлен из портландцемента, поставлен в первой партии под номером 9.



Из рисунка видно, что представленные зависимости носят нелинейный характер, причем удельная скорость выделения трития в ходе эксперимента снижается и через 3-4 часа достигает стационарного значения. Суммарно за 6 часов эксперимента произошел обмен 8,2% трития, содержавшегося в образце, причем 3,25% - в течение первого часа контакта с влажным воздухом. Следует также отметить, что при продолжении данного опыта в течение еще 38,5 часов из матрицы блока ПЦ1-9 было выделено еще около 18% трития. Таким образом, суммарно за 44,5 ч степень обмена трития составила 24,2%.

Для исследования воспроизводимости результатов в сопоставимых условиях ( $G=720$  нл/ч,  $T=(41,5\pm 1,5)^{\circ}\text{C}$  и  $\varphi=(98,4\pm 1,5)\%$ ) были исследованы блоки ПЦ1-1 ( $m=123,65$  г;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=71717$  Бк), ПЦ1-2 ( $m=137,75$  г;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=79895$  Бк) и ПЦ1-9. На рис. 3 представлены кинетические зависимости относительной скорости выделения трития в полулогарифмических координатах.

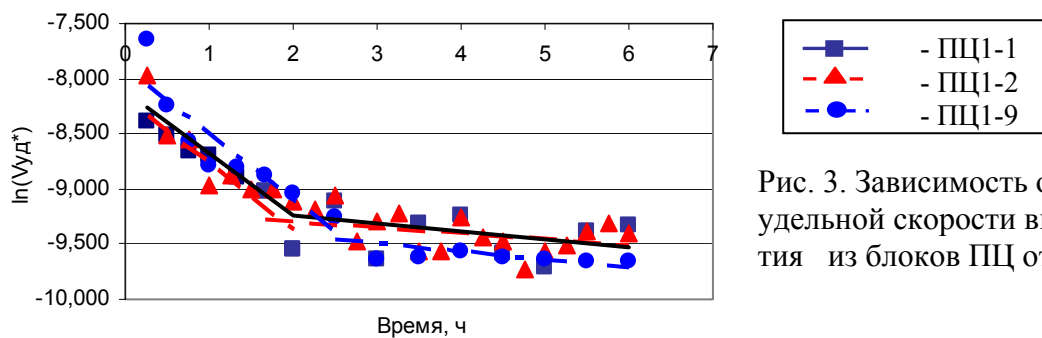


Рис. 3. Зависимость относительной удельной скорости выделения трития из блоков ПЦ от времени

Из рисунка видно, что во всех случаях представленные зависимости удовлетворительно описываются двумя прямыми линиями вида

$$\ln V_{\text{уд}}^* = a\tau + b, \quad (6)$$

где  $\tau$  – время от начала эксперимента, ч.

При этом наблюдаются две области, которые можно условно назвать «высокоскоростной» и «низкоскоростной», с точкой излома, лежащей в интервале времени 1,5 – 2,5 ч после начала эксперимента. Было показано, что для всех блоков первой партии значение коэффициента  $a$  в уравнении (6) для «высокоскоростной» области составляет  $(-0,575\pm 0,020)$ , а для «низкоскоростной» –  $(-0,062\pm 0,013)$ . Значения экспериментальной константы скорости ( $k_3$ ,  $\text{с}^{-1}$ ), определяемой как тангенс угла наклона зависимости  $-\ln(1-F)=f(\tau)$ , также совпали для всех исследованных образцов и составили для «высокоскоростной» и «низкоскоростной» областей  $(5,37\pm 0,19)$   $\text{с}^{-1}$  и

$(2,68 \pm 0,21) \text{ с}^{-1}$  соответственно. При этом за 6 часов эксперимента степень обмена тритийсодержащей воды составила  $(8,0 \pm 0,2)\%$ .

Исследование влияния величины потока воздуха на кинетику процесса проводили при температуре  $(39,5 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ , влажности воздуха  $\varphi = (96 \pm 2)\%$  и потоках воздуха 720 и 1140 нл/час, что соответствует линейной скорости парогазовой смеси в свободном сечении колонны  $(1,1 \pm 0,1) \text{ м/с}$  и  $(1,7 \pm 0,2) \text{ м/с}$  соответственно. Опыт при потоке воздуха 1140 нл/ч проводили с использованием блока ПЦ1-6 ( $m=148,65 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=86217 \text{ Бк}$ ). Было показано, что при потоке воздуха 1140 нл/ч для блока ПЦ1-6 ( $m=148,65 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=86217 \text{ Бк}$ ) значение коэффициента  $a$  в уравнении (6) в «высокоскоростной» области составляет  $(-0,622 \pm 0,009)$ , а в «низкоскоростной» –  $(-0,057 \pm 0,010)$ . При сравнении этих данных с полученными в предыдущей серии экспериментов было отмечено, что увеличение линейной скорости парогазовой смеси приводит к тому, что зависимость относительной удельной скорости от времени в «высокоскоростной» области становится более резкой, а в «низкоскоростной» - в пределах точности эксперимента влияние потока не прослеживается. Суммарное выделение трития при этом несколько увеличилось и составило за 6 часов  $9,15\%$ .

Исследование температурной зависимости скорости выделения трития проводили при  $G_{\text{возд}}=720 \text{ нл/ч}$  в диапазоне температур  $(26,9-54,6)^{\circ}\text{C}$  при влажности воздуха  $\varphi=(96 \pm 2)\%$  с использованием блоков ПЦ2-2 ( $m=132,75 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=76995 \text{ Бк}$ ), ПЦ2-3 ( $m=121,50 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=70470 \text{ Бк}$ ), ПЦ2-4 ( $m=132,20 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=76676 \text{ Бк}$ ) и ПЦ2-5 ( $m=126,30 \text{ г}$ ;  $V/\text{Ц}=0,7$ ;  $A_0=73254 \text{ Бк}$ ) (см. таблицу 1).

Таблица 1.

Влияние температуры на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ2 при контакте с влажным воздухом

Т, °С	Блок	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, % (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)^{\#}$	$k_3, 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)^{\#}$	$k_3, 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	
27,0	ПЦ2-2	$-0,547 \cdot \tau - 8,429$	3,64	$-0,074 \cdot \tau - 9,566$	1,77	5,40
33,0	ПЦ2-3	$-0,676 \cdot \tau - 8,243$	4,66	$-0,086 \cdot \tau - 9,319$	2,16	6,25
41,3	ПЦ2-4	$-0,782 \cdot \tau - 8,208$	5,24	$-0,132 \cdot \tau - 8,903$	2,84	7,00
54,6	ПЦ2-5	$-1,362 \cdot \tau - 7,536$	8,13	$-0,187 \cdot \tau - 8,319$	4,40	10,68

<sup>#</sup> здесь и далее  $\tau$  - время от начала эксперимента (ч).

Из представленных данных видно, что с ростом температуры наблюдается увеличение интенсивности выделения трития из матрицы ПЦ. Зависимость экспериментальной константы скорости от температуры в координатах Аррениуса позволила оценить значение наблюдаемой энергии активации процесса, которая составила для

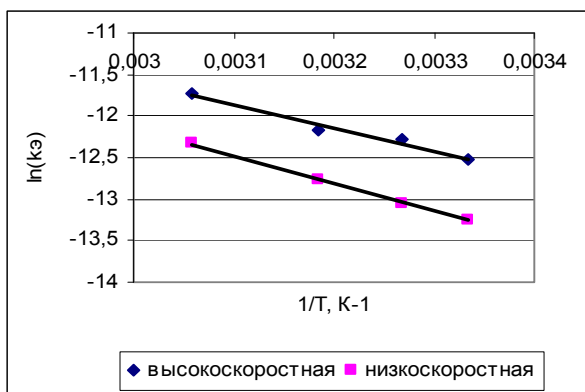


Рис. 4. Температурная зависимость  $k_3$  для блоков ПЦ серии 2

«высокоскоростной» области  $23 \pm 2$  кДж/моль, а для «низкоскоростной»  $27 \pm 2$  кДж/моль. Совпадение значений  $E_{\text{набл}}$  позволяет предположить, что сопротивление массопереносу для обеих областей обусловлено диффузионными процессами.

Исследование влияния водоцементного отношения на эффективность фиксации в цементной матрице тритийсодержащей воды

проводили при температуре  $(36,5 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$  и влажности воздуха  $(96,4 \pm 3,1)\%$ . Были использованы блоки ПЦ4-3 ( $m=177,60$  г;  $V/C=0,4$ ;  $A_0=72050$  Бк), ПЦ4-5 ( $m=153,05$  г;  $V/C=0,5$ ;  $A_0=88769$  Бк) и ПЦ4-8 ( $m=129,55$  г;  $V/C=0,7$ ;  $A_0=75139$  Бк). Результаты исследования представлены в таблице 2 (строки 1 – 3).

Таблица 2.

Влияние водоцементного отношения на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ПЦ2 при контакте с влажным воздухом

В/Ц	Блок	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, % (через 6 ч)
		$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3, 10^{-6} \text{ c}^{-1}$	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3, 10^{-6} \text{ c}^{-1}$	
0,7	ПЦ4-8	$-1,062 \cdot \tau - 8,064$	4,45	$-0,141 \cdot \tau - 9,502$	1,37	4,76
0,5	ПЦ4-5	$-1,151 \cdot \tau - 8,751$	2,29	$-0,091 \cdot \tau - 10,06$	1,02	2,87
0,4	ПЦ4-3	$-1,375 \cdot \tau - 8,618$	2,04	$-0,031 \cdot \tau - 10,82$	0,59	2,34
0,44	ПЦ4-4К	$-1,305 \cdot \tau - 8,225$	3,68	$-0,310 \cdot \tau - 9,175$	1,24	3,84

Из представленных данных видно, что уменьшение водоцементного отношения в матрице увеличивает надежность фиксации тритийсодержащей воды в портландцементе. При этом следует отметить снижение экспериментальной константы скорости как в высокоскоростной, так и в низкоскоростной областях, причем в первом случае наибольший эффект наблюдается при уменьшении В/Ц с 0,7 до 0,5, а во втором – в диапазоне В/Ц от 0,5 до 0,4. Суммарно снижение В/Ц в 1,75 раза привело к уменьшению количества выделившегося трития в 2 раза. Можно предположить, что это связано с уменьшением количества подвижной (негидратированной) воды в матрицах.

Также в таблице 2 представлены также результаты исследования кинетики выделения трития из композитного блока ПЦ4-4К ( $m=137,0$  г;  $A_0=59640$  Бк), изготовленного путем смешения цементной массы и гранул насыщенного водой цеолита NaX. Отношение массы воды к сухим компонентам (аналог В/Ц) равно 0,44. Видно,

что значение константы  $a$  зависимости  $\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$  для высокоскоростной области находится между аналогичными значениями для  $V/\Omega = 0,5$  и  $V/\Omega = 0,4$ , а для низкоскоростной – существенно превышает значение, полученное даже для  $V/\Omega = 0,7$ . При этом полученные значения константы скорости и суммарной степени обмена соответствуют диапазону  $V/\Omega=0,5-0,7$  для обеих областей. На наш взгляд, это может быть связано как с увеличением доли адсорбированной воды за счет вносимой с цеолитом, так и изменением структуры матрицы по сравнению с матрицей портландцемента.

### 3.2. Кинетика выделения тритийсодержащей воды из матриц фосфатной керамики

Фосфатные вяжущие системы, используемые для получения керамических материалов, обладают способностью образовывать при невысоких температурах прочные, химически и термически стойкие матрицы, что делает их привлекательными с точки зрения возможности отверждения тритийсодержащих ЖРО.

Были проведены тестовые исследования образцов фосфатной керамики ФК3-1 ( $m=149,8$  г,  $A_0=72846$  Бк) и ФК3-2 ( $m=122,1$  г,  $A_0=58608$  Бк). Все эксперименты данной серии проводились при температуре  $37\pm 0,5^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние условий эксперимента на кинетические характеристики процесса выделения трития из блоков ФК при контакте с влажным воздухом

G, нл/ч	$\varphi$ #, %	Блок	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, % (через 6 ч)
			$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$ #	$k_3,$ $10^{-6} \text{ c}^{-1}$	$\ln(V_{y0}^*) = f(\tau)$	$k_3,$ $10^{-6} \text{ c}^{-1}$	
720	69,4	ФК3-1	$-0,834 \cdot \tau - 8,945$	2,01	$-0,079 \cdot \tau - 10,206$	0,90	2,83
	98,0	ФК3-2	$-0,810 \cdot \tau - 9,080$	2,03	$-0,099 \cdot \tau - 9,973$	1,13	2,87

# здесь  $\varphi$  - относительная влажность воздуха при температуре опыта.

Из представленных данных видно, что влажность воздуха не оказывает существенного влияния на кинетику процесса выделения трития из матриц ФК, и все полученные в ходе эксперимента кинетические характеристики совпадают в пределах точности эксперимента. Следует также отметить, что при продолжении эксперимента с блоком ФК3-2 в течение еще 12 часов было показано, что суммарно за 18 ч степень обмена трития составила 5,8%.

В заключение следует отметить, что вследствие высокой выщелачиваемости в воду самой матрицы фосфатной керамики, сопровождающейся набуханием и размоканием образца, исследование кинетики выделения трития при непосредственном контакте матриц ФК с жидкой водой не проводилось. Нанесение на блок ФК защит-

ного покрытия в виде полиуретановой водозащитной краски «Гидростоун» обеспечило надежную изоляцию отвержденной матрицы от жидкой воды, при этом в течение 8 месяцев испытаний в отмывочной воде не было обнаружено следов трития.

### 3.3. Анализ взаимосвязи иммобилизации тритийсодержащей воды и свойств отвержденных матриц

Сопоставление иммобилизующей способности матриц ПЦ различного состава и ФК было проведено на основании исследования кинетики испарения тритийсодержащей воды при температуре  $(20,5 \pm 2,5)^{\circ}\text{C}$ , влажности  $(18,3 \pm 5,6)\%$ , и естественной конвекции воздуха. Было показано, что в ряду ПЦ 1-3 ( $m=144,25$  г;  $V/C=0,7$ ) – ПЦ4-10 ( $m=133,25$  г;  $V/C=0,7$ ) – ПЦ4-3 ( $m=153,20$  г;  $V/C=0,5$ ) – ФК3-5 ( $m=123,8$  г;  $V/C=0,79$ ) за 48 суток эксперимента доля испарившейся воды составила  $(55,57 \pm 0,40)\%$ ;  $(44,70 \pm 0,25)\%$ ;  $(40,60 \pm 0,20)\%$  и  $(25,71 \pm 0,21)\%$  соответственно. При этом характер зависимости скорости испарения воды был подобен наблюдавшемуся в экспериментах с потоком влажного воздуха.

Существование двух областей скорости выделения трития позволяет сделать предположение о различном фазовом состоянии воды в матрицах как ФК, так и ПЦ. В связи с этим были проведены исследования фазового состава и состояния воды в образцах. Для анализа были взяты образцы ПЦ1-7 ( $V/C=0,7$ ), ПЦ4-9 ( $V/C=0,7$ ) и ПЦ4-7 ( $V/C=0,5$ ), а также образец ФК3-5 ( $V/C = 0,79$ ).

Определение фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Расшифровка спектров осуществлялась с помощью базы данных JCPDS – International Centre for Diffraction Data PCPDFWIN v. 2.3. В результате анализа было установлено, что все образцы из портландцемента вне зависимости от водоцементного отношения и номера партии имеют практически одинаковый качественный состав, представляющий собой типичный набор продуктов гидратации портландцемента, основными из которых являются портландит, этtringит и гидросиликаты кальция (см. рис. 5 и 6). Также было отмечено, что остатков непрореагировавших минералов обнаружено не было. Результаты анализа образца ФК3-5 (рис. 7) показали, что он имеет в своем составе преимущественно  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  (кварц) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

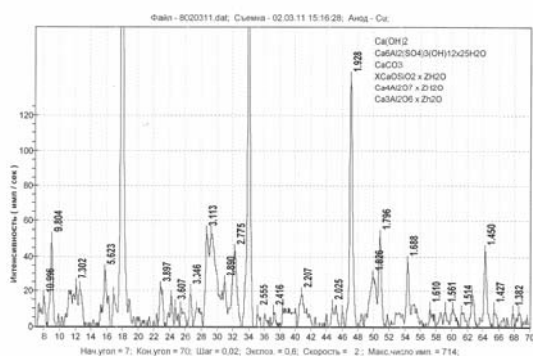
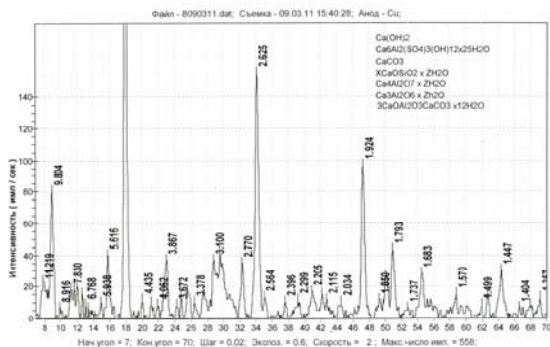


Рис. 5. Дифрактограмма образца ПЦ1-7 ( $V/C=0,7$ )

набор продуктов гидратации портландцемента, представляющий собой типичный набор продуктов гидратации портландцемента, основными из которых являются портландит, этtringит и гидросиликаты кальция (см. рис. 5 и 6). Также было отмечено, что остатков непрореагировавших минералов обнаружено не было. Результаты анализа образца ФК3-5 (рис. 7) показали, что он имеет в своем составе преимущественно  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  (кварц) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



шейся воды для каждого температурного интервала по отношению к массе навески и к исходной массе воды в матрицах. Результаты представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5.  
Скорректированные данные дифференциально-термического анализа, отнесенные к массе навески

Образец	Навеска, мг	Суммарные потери массы, мг	Потери массы в интервале температур, %			Суммарные потери массы, %
			20 – 110 °С	110 – 550 °С	550 – 1000 °С	
ПЦ1-7	476	196	25,42	13,66	2,10	41,18
ПЦ4-9	532	219	22,00	15,98	3,20	41,18
ПЦ4-7	555	185	10,81	19,28	3,24	33,33
ФК3-5	728	321	27,88	15,93	0,27	44,09

Таблица 6.  
Скорректированные данные дифференциально-термического анализа, отнесенные к исходному содержанию воды в матрице

Образец	Количество воды, мг	Потери массы в интервале температур, %			Итого, %
		20 – 110 °С	110 – 550 °С	550 – 1000 °С	
ПЦ1-7	196	61,73	33,16	5,11	100
ПЦ4-9	219	53,42	38,82	7,76	100
ПЦ4-7	185	32,43	57,84	9,73	100
ФК3-5	321	63,23	36,14	0,63	100

По результатам скорректированного дифференциально-термического анализа количество лабильной воды напрямую зависит от В/Ц отношения в матрице. При этом для матриц портландцемента наблюдается корреляция между результатами анализа и кинетикой выделения трития из отвержденных матриц при контакте с влажным и атмосферным воздухом.

С использованием значения коэффициента диффузии тритийсодержащей воды в цементной матрице ( $D=4,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  \*) по уравнению Фика была проведена оценка глубины зоны выделения трития из матрицы ПЦ в течение стандартного 6-часового эксперимента при температуре 54,6 °С (на примере эксперимента с блоком ПЦ2-5), которая составила 1,32 мм. На основе проведенной оценки количества воды, содержащейся в матрице данной толщины, и экспериментально полученной степени обмена трития (см. таблицу 1) было показано, что в ходе опыта выделилось около 63% тритийсодержащей воды, находившейся в данном объеме. На основании сравнения полученной величины с данными таблицы 6 для образца ПЦ1-7 можно сделать предположение о том, что в обмене участвовала только слабосвязанная (адсорбированная и гигроскопическая) вода, а наличие излома на кинетической кривой связано с диффузионными процессами в теле матрицы.

\* Н. Takata, К. Furuichi, М. Nishikawa, *et. al.* Concentration Profiles of Tritium Penetrated into Concrete. – Fusion Science and Technology 2008, v. 54, no. 1, pp. 223-226

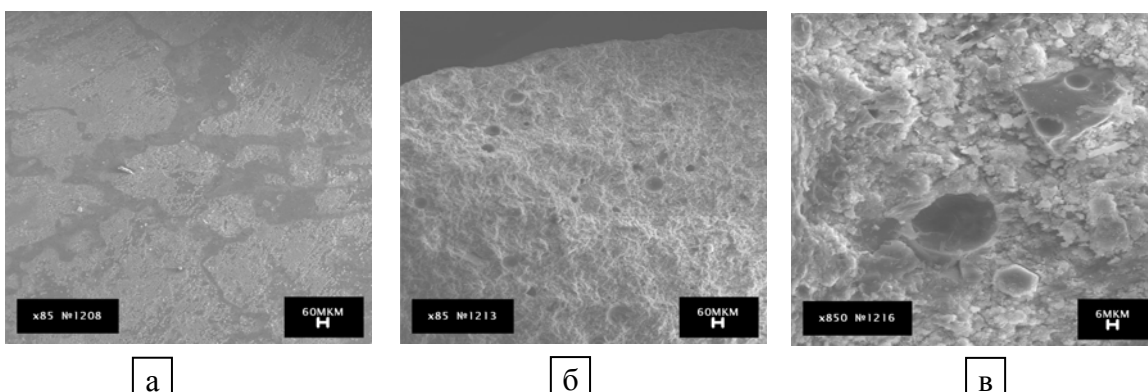


Рис. 8. Электронные микрофотографии микроструктуры блока ПЦ1-7, В/Ц=0,7  
а – наружная поверхность; б, в – внутренний объем

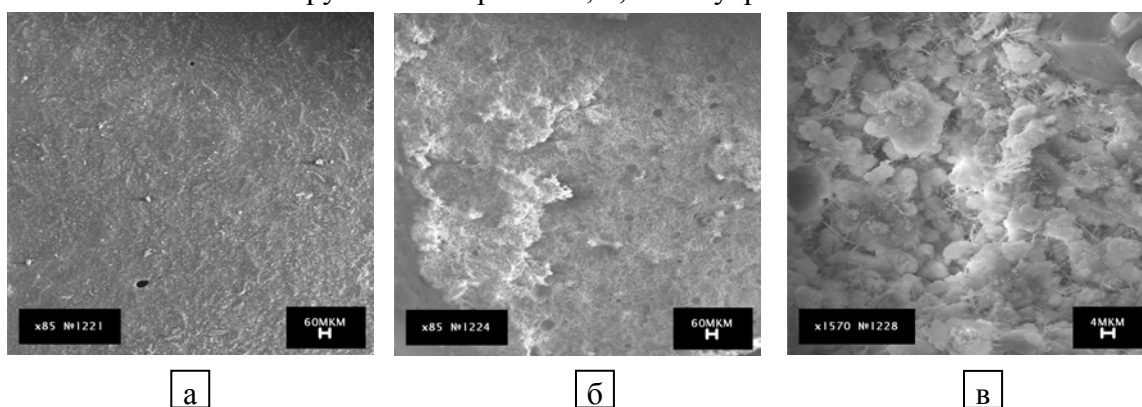


Рис. 9. Электронная микрофотография микроструктуры блока ПЦ4-9, В/Ц=0,7  
а, – наружная поверхность; б, в – внутренний объем

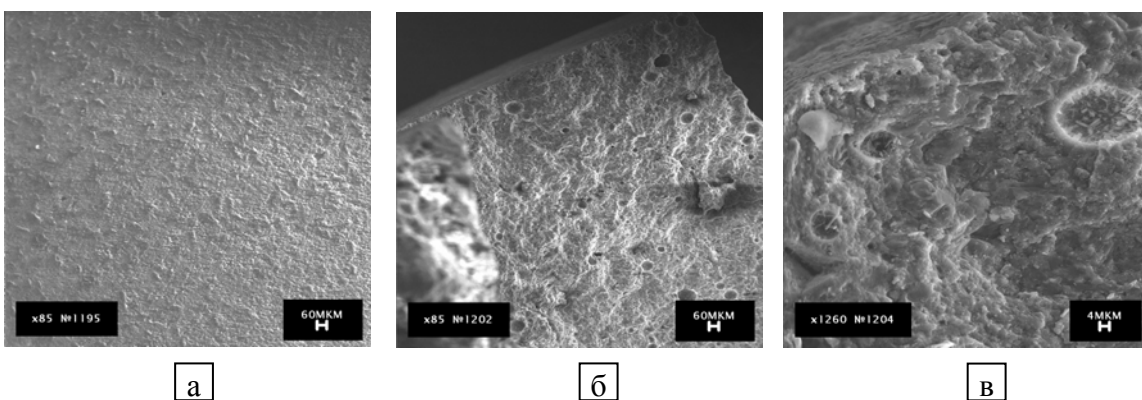


Рис. 10. Электронная микрофотография микроструктуры блока ПЦ4-7, В/Ц=0,5  
а, – наружная поверхность; б, в – внутренний объем

Следует также отметить, что блоки одинакового состава, но относящиеся к разным партиям поставки (например, партии 1 и 4), отличаются по степени фиксации тритийсодержащей воды. Однако, с учетом данных таблицы 6, это обстоятельство не может быть обусловлено только содержанием мобильной воды в матрице, что позволяет предположить различие в структуре образцов. В связи с этим было проведено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности и внутреннего объема блоков ПЦ различных партий (см. рис. 8 – 10).



Видно, что образец ПЦ1-7 имеет нехарактерную для портландцемента наружную поверхность, а в теле матрицы присутствуют крупные поры и пустоты, что по-видимому, обуславливает высокие значения выщелачивания тритийсодержащей воды из матрицы. Образцы четвертой партии имеют более однородную поверхность и характерную структуру для портландцемента. Однако, за счет низкого В/Ц отношения и, как следствие – меньшего количества негидратированной воды, образец ПЦ4-7 имеет менее «рыхлую» внутреннюю структуру по сравнению с ПЦ4-9, что обуславливает в итоге более надежную фиксацию тритийсодержащей воды в матрице.

В заключение следует отметить, что из всех исследованных образцов наиболее перспективным материалом для отверждения тритийсодержащей воды является фосфатная керамика. Однако, ее низкая устойчивость по отношению к жидкой воде требует использования защитных водонепроницаемых покрытий. Одновременно следует отметить, что портландцемент является более стойким материалом, однако для обеспечения удовлетворительной степени надежности фиксации тритийсодержащей воды его водоцементное отношение не должно превышать 0,5, что увеличивает объем отвержденных РАО. Кроме этого, необходимо строго унифицировать процесс отверждения тритийсодержащих ЖРО для обеспечения образования стандартных цементных матриц.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика исследования скорости выделения трития из цементных матриц при контакте влажным воздухом как критерия оценки надежности иммобилизации в них тритийсодержащей воды. Показано, что данная методика обеспечивает удовлетворительную воспроизводимость результатов для образцов в пределах одной партии изготовления, а также является чувствительной к изменению таких параметров эксперимента, как температура, влажность и скорость парогазовой смеси.
2. Получена база экспериментальных кинетических характеристик процесса выделения трития из матриц портландцемента и фосфатной керамики в условиях контакта с воздухом, насыщенным парами воды. Показано, что кинетика выделения трития из отвержденных матриц характеризуется наличием «высокоскоростной» и «низкоскоростной» областей и время «высокоскоростной» области ограничено 1 – 2,5 часами контакта матрицы с влажным воздухом. Показано, что увеличение

потока воздуха и температуры приводят к увеличению скорости выделения трития из отвержденных образцов.

3. Проведены исследования структуры и состояния воды для матриц портландцемента различного состава. Показано, что выделение трития из матриц происходит за счет негидратированной воды и лимитируется диффузионными процессами. Доля негидратированной воды в матрице определяется водоцементным отношением и при значении  $В/Ц=0,7$  может достигать 60%.
4. Показано, что фосфатная керамика обеспечивает большую надежность фиксации тритийсодержащей воды при контакте с влажным воздухом по сравнению с портландцементом при близких значениях содержания воды в матрице.

*Автор выражает благодарность сотрудникам ГУП МосНПО «Радон» О.К. Карлиной и А.Н. Николаеву за предоставление экспериментальных образцов, и научному сотруднику Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Н. Панюшкину за проведение анализов образцов.*

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Овчинникова Т.М., Е Мьинт Лат, Прокунин С.В., Растунова И.Л. Выделение трития из цементных матриц при отверждении тритийсодержащих водных отходов. // Перспективные материалы. 2010. Спец.выпуск № 8. С. 320 – 323.
2. Е Мьинт Лат, Ерошкин С.Г., Овчинникова Т.М., Растунова И.Л. Выделение трития из матриц высокопроницающего цемента при отверждении тритийсодержащих водных отходов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIII, № 8 (101). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. - С. 47-51.
3. Овчинникова Т.М., Е Мьинт Лат, Растунова И.Л. Фиксация тритийсодержащих водных отходов в матрицах портландцемента. // Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск. 2010. С.130 – 131.
4. Овчинникова Т.М., Е Мьинт Лат, Растунова И.Л. Кинетика выделения трития из матриц портландцемента при контакте с влажным воздухом // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIV, № 7 (112). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. - С. 64 - 67.
5. Е Мьинт Лат, Тимеркаев В.Б., Растунова И.Л. Кинетика выделения тритийсодержащей воды из матриц фосфатной керамики. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXV, № 7 (123). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 74 - 79.

Подписано в печать: 18.11.2011  
Объем 1,5 усл.п.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 563  
Отпечатано в типографии «Реглет»  
119526, г. Москва, Страстной бульвар, д. 6, стр. 1  
(495) 978-43-34; [www.reglet.ru](http://www.reglet.ru)