

**На правах рукописи**

**Аунг Джо Тхун**

**ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НИЗКОАКТИВНОЙ  
ВОДЫ В МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЦАХ**

**05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Москва - 2011**

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

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Сазонов Алексей Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Розенкевич Михаил Борисович  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

кандидат химических наук,  
Семенов Александр Александрович  
ОАО «ВНИИНМ»

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие  
города Москвы – объединенный эколого-  
технологический и научно-исследовательский  
центр по обезвреживанию РАО и охране  
окружающей среды (ГУП МосНПО «Радон»)

Защита состоится «24» ноября 2011 г. на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.09 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев  
Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ в 15-00.

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

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.09  
кандидат технических наук

И.Л. Растунова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Актуальной проблемой ядерной, а в будущем и термо-ядерной энергетики является обращение с жидкими радиоактивными отходами, содержащими тритий. Жидкие тритийсодержащие отходы, образующиеся на предприятиях ЯТЦ, в других отраслях промышленности и в лабораториях, где проводятся работы с тритием и его соединениями, включают водные, органические и смешанные системы. Объемы и уровень активности этих отходов разнообразны, в силу чего не удастся найти единый, приемлемый для любых ситуаций способ обращения с ними.

Согласно санитарным правилам, для обеспечения радиационной безопасности персонала и населения, жидкие радиоактивные отходы с содержанием трития более  $7,7 \cdot 10^4$  Бк/кг перед отправкой на длительное хранение или захоронение должны подвергаться отверждению. В последнее время как наиболее надежный и экономически приемлемый способ обращения с водными тритийсодержащими отходами рассматривается связывание трития в нерастворимые гидроксиды металлов, например, в гидроксид алюминия. В связи с этим первая часть настоящей работы посвящена изучению подвижности трития в твердой матрице  $Al(OH)_3$  при ее контакте с водой.

При перемещении газовых смесей, содержащих тритий, с помощью масляных насосов в маслах накапливаются продукты их взаимодействия с тритием. В результате удельная активность отработанных масел достигает  $10^{14}$  Бк/кг и более. Загрязненные тритием масла не подлежат возврату на нефтебазы и поэтому накапливаются и хранятся в жидком виде на территориях цехов и во временных хранилищах.

Высокая удерживающая способность пористых углеродных материалов по отношению к углеводородам масел может быть использована при отверждении масляных отходов средней и низкой активности. Насыщенный маслом углеродный сорбент представляется удобным объектом для включения в цементную матрицу: предварительная сорбция помогает избежать расслаивания фаз при цементировании и снижения прочностных характеристик цементного камня. Изучение подвижности трития в цементных компаундах, содержащих вакуумное масло и пористый углеродный материал, составило вторую часть работы. Общей **целью** работы явилось изучение диффузии трития в материалах, предлагаемых в качестве матриц для его фиксации.

**Научная новизна.** В работе впервые измерен коэффициент диффузии водорода в гиббсите (моноклинный  $\gamma-Al(OH)_3$ ) в температурном интервале 25-145 °С с использованием изотопной метки (тритий). Установлен механизм обмена изотопов водорода

в системе « $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3$ » и его лимитирующая стадия. Впервые проведена экспериментальная оценка подвижности тритийсодержащих молекул отработанного вакуумного масла в композициях «масло – терморасширенный графит (ТРГ)», а также в цементных матрицах, включающих такие композиции. Экспериментально зафиксировано изменение химической формы трития при взаимодействии отработанных тритийсодержащих масел с поверхностью ТРГ.

**Практическая значимость.** Результаты исследования кинетики изотопного обмена в системе « $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3$ » могут быть использованы при разработке технологии улавливания трития и фиксации тритийсодержащей воды на головной стадии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) в режиме термоокислительной обработки твэлов. Маслосодержащие цементные компаунды, полученные с использованием ТРГ как поглотителя масла, отвечают требованиям низкой скорости выщелачивания радионуклида, радиационной устойчивости и механической прочности и пригодны для использования в качестве матрицы при отверждении отработанных тритийсодержащих вакуумных масел с целью их длительного хранения или захоронения.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Шестой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (Москва, 2009), XXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2010» (Москва, 2010), IX научно-практической конференции «Дни науки-2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала» (Озерск, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 работ, среди них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 160 страницах, включая 53 рисунка, 27 таблиц и 118 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность диссертационной работы, новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. Литературный обзор.** Рассмотрены пути образования водных тритийсодержащих отходов ЯТЦ средней активности. Проанализированы предлагавшиеся в разные годы методы фиксации НТО. Сделано заключение о том, что связывание НТО в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  является одним из перспективных решений проблемы улавливания трития на головной стадии переработки ОЯТ. Представлен обзор информации о физико-

химических свойствах оксигидроксидов и гидроксидов алюминия. Отмечен пробел в данных по изотопному обмену НТО с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и необходимость его восполнения.

Установлено, что наиболее трудную с точки зрения обращения категорию органических тритийсодержащих отходов представляют отработанные масла вакуумных насосов. Показано, что решением проблемы может стать поглощение масел пористыми углеродными материалами с последующим включением в цементную матрицу. Рассмотрены свойства углеродных материалов, подходящих для этой цели, а также самой цементной матрицы. Проанализирован опыт цементирования маслосодержащих РАО. В последнем разделе обзора сформулированы задачи настоящей работы.

**Глава 2. Методы исследования.** В разделе **2.1** описаны методы исследования кинетики изотопного обмена между водой и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В 1-й серии экспериментов по кинетике тритийсодержащей фазой служила вода; использовался  $\text{Al}(\text{OH})_3$  «Ч». Для экспериментов 2-й серии тритийсодержащий  $\text{Al}(\text{OH})_3$  был синтезирован методом Байера. Исследование фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Электронные микрофотографии порошков были сделаны на сканирующем электронном микроскопе BS-340 (*Tesla*). Распределение частиц по размерам изучалось с помощью лазерного дифракционного анализатора Analysette-22 (*Fritsch*).

Изотопный обмен тритийсодержащей воды с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводился в запаянных стеклянных (*Pyrex*) ампулах при 75, 95, 120 и 145 °С. Активность жидкой фазы измеряли жидкостно-сцинтилляционным методом на  $\beta$ -радиометре СЖС-04к. По результатам измерений определяли степень изотопного обмена

$$F = (a - a_0) / (a_\infty - a_0), \quad (2.1)$$

где  $a$  – текущая,  $a_0$  – начальная,  $a_\infty$  – равновесная удельная активность жидкой фазы. Изотопный обмен тритийсодержащего  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с дистиллированной водой проводили при 25 и 50 °С. Активность твердой фазы определяли по активности дистиллята, отогнанного после растворения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{NaOH}$ . Коэффициент диффузии трития в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  находили путем аппроксимации кинетических кривых уравнением, являющимся решением диффузионной задачи для сферических частиц, находящихся в контакте с жидкостью: степень обмена компонентом к моменту времени  $t$  равна

$$F = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6\nu(1+\nu)}{9+9\nu+\nu^2\mu_i^2} \cdot \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp\left(-\frac{\mu_i^2 D \cdot t}{r^2}\right) \cdot g(r) dr, \quad (2.2)$$

где  $\nu$  – отношение объемов жидкой и твердой фаз,  $g(r)$  – нормированная функция рас-

пределения частиц по размеру,  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  – минимальный и максимальный радиусы частиц,  $\mu_i$  – положительные корни уравнения  $\operatorname{tg} \mu_i = 3\mu_i / (3 + \nu\mu_i^2)$ .

Для теоретической оценки коэффициента диффузии использовали квантовую модель «перескоков», в рамках которой для коэффициента диффузии как функции абсолютной температуры  $T$  получается следующее выражение:

$$D = \frac{\lambda}{6} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left\{ \frac{\exp\left(\frac{\Delta u - 3\hbar\omega/2}{kT}\right)}{Z^3} \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta u + \hbar\omega/2}{kT}\right)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (2.3)$$

где  $\lambda$  – длина элементарного перескока,  $m$  – масса диффундирующей частицы;

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2md^2 kT}\right) \quad (2.4)$$

( $d$  – размер области квазисвободного движения). Расчеты высоты потенциального барьера  $\Delta u$  и частот колебаний  $\omega$  проводили полуэмпирическим квантовохимическим методом AM1 с использованием программного пакета для квантовой химии и молекулярной динамики *HyperChem 6.01*. При моделировании кристаллического поля использовали метод кластера, имитирующего ближайшее окружение атома в кристалле.

В разделе 2.2 изложены методы исследования подвижности трития в цементных компаундах, содержащих масло и углеродные поглотители: ТРГ и угли, полученные электроннолучевой перегонкой целлюлозных материалов в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Для синтеза ТРГ в лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева использовался сульфатный метод с применением  $\text{CrO}_3$  как окислителя. Сырьем служили природный чешуйчатый графит (зольность  $\sim 7\%$ ) и электродный графит класса ОСЧ-7-4.

Электронная микросъемка поверхности ТРГ и рентгеноспектральный микроанализ были выполнены на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA 50 VP (*Carl Zeiss*) с системой микроанализа INCA Energy+ (*Oxford Instruments*).

Для исследования удерживающей способности ТРГ по отношению к тритию были приготовлены образцы, различавшиеся размером частиц исходного графита и температурой термообработки оксида графита. Масло для экспериментов готовили путем разбавления отработанного тритийсодержащего вакуумного масла ВМ-5 с активностью  $\sim 10^{10}$  Бк/г таким же свежим маслом до активности  $5,75 \cdot 10^3$  Бк/г. Масло к ТРГ добавляли до получения пасты, из которой затем формовали сферические гранулы.

Кинетику выщелачивания трития из таких гранул в дистиллированную воду изучали в статических условиях при 24-25 °С. Коэффициент диффузии трития в композиции «масло – ТРГ» определяли из соотношения (2.2) при  $r = const$ .

Аналогичным образом изучали кинетику выщелачивания трития из цементных компаундов (портландцемент М-500, водоцементное отношение 0,4), приготовленных с использованием ТРГ, содержащего различные количества вакуумного масла (от 7 до 22 г/г). Три серии компаундов различались способом приготовления. *Серия 1*: порошок пропитанного маслом ТРГ укладывали на подложку из цементного теста и заливали им же сверху. *Серия 2*: компаунды готовили путем перемешивания ТРГ, пропитанного маслом, и цементного теста; после застывания поверхность блоков покрывали эпоксидной смолой ЭДП. *Серия 3*: поверхность блоков, изготовленных, как в серии 1, после застывания цемента покрывали смолой ЭДП. Этим же методом готовили компаунды с углями, насыщенными маслом.

Цементные блоки изготавливались в форме цилиндра с высотой примерно равной диаметру. Содержание масла в компаундах варьировалось от 2,5 до 8,5% об. Эффективный коэффициент диффузии  $D$  трития оценивали из соотношения для степени выщелачивания  $S$  вещества из цилиндрического тела в бесконечный объем жидкости:

$$S = 1 - \left[ \sum_{n=0,1,\dots} \frac{8}{\pi^2 (2n+1)^2} \exp \left\{ - \frac{4\pi^2 (2n+1)^2 D \cdot t}{H^2} \right\} \right] \cdot \left[ \sum_{n=1,2,\dots} \frac{4}{\mu_n^2} \exp \left\{ - \frac{\mu_n^2 D \cdot t}{R^2} \right\} \right], \quad (2.5)$$

где  $H$  – высота и  $R$  – радиус блока,  $\mu_n$  – корни цилиндрической функции Бесселя  $J_0$ .

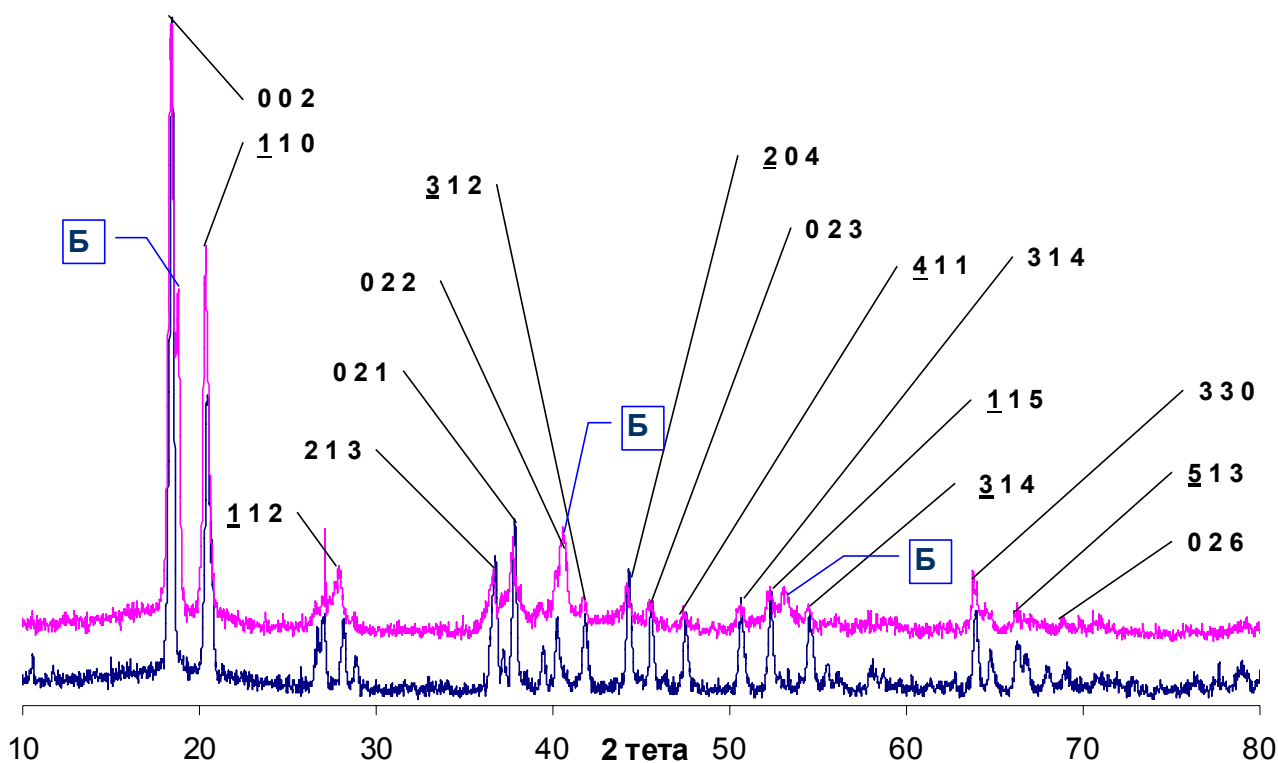
Для исследования радиационной устойчивости компаундов после эксперимента по выщелачиванию из каждой серии блоков с ТРГ 3 блока с различными количествами масла подвергались воздействию  $\gamma$ -излучения; поглощенная доза: 100 кГр. Облучение проводили на установке РХМ- $\gamma$ -20 (излучение  $^{60}\text{Co}$ , мощность дозы 0,18 Гр/с).

Дополнительно проводили прочностные испытания компаундов, а также испытания устойчивости к воде гидроизоляционных материалов покрытия (эпоксидная смола и алкидная эмаль). Прочность на сжатие образцов в возрасте твердения 28 суток определяли с помощью гидравлического пресса; значение давления, при котором начиналось разрушение блока, принимали за предел прочности на сжатие.

Определение коэффициентов диффузии тритийсодержащих молекул в масле ВМ-5 осуществлялось капиллярным методом. О химической форме трития, присутствующего в отработанном масле, и трития, перешедшего в воду в результате выщелачивания, судили по его распределению в двухфазной системе «вода –  $n$ -гептан».

### Глава 3. Результаты исследования.

**3.1. Изотонный обмен в системе «вода – гидроксид алюминия».** РФА товарного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроксида, синтезированного методом Байера, показал присутствие в обоих случаях одной и той же основной кристаллической фазы – гиббсита (рис. 3.1). Кроме того, во втором случае присутствуют следы другой кристаллической модификации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – байерита. Его присутствие объясняется известной закономерностью кристаллизации: при старении осадка происходит превращение бемита ( $\text{AlOOH}$ ) через байерит в гиббсит как термодинамически наиболее устойчивую форму.



**Рис. 3.1.** Рентгеновские дифрактограммы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : товарного (внизу) и синтезированного (вверху); цифрами указаны рефлексы, отвечающие соответствующим кристаллическим плоскостям гиббсита; Б – рефлексы байерита

Электронные микрофотографии порошков  $\text{Al}(\text{OH})_3$  свидетельствуют об их высокой степени кристалличности; большинство кристаллов имеют форму гексагональных призм с высотой, равной 0,5-2 ширины основания (рис. 3.2). Сравнение распределений частиц по размерам (рис. 3.3) показывает, что для обоих образцов характерно широкое распределение (0,5-100 мкм), однако средние размеры заметно различаются: для товарного это ~ 25 мкм, для синтезированного ~ 40 мкм. Причина в том, что кристаллизация тритийсодержащего гиббсита происходила из раствора с низким каустическим модулем  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1,25$  при медленном охлаждении. Как известно, в



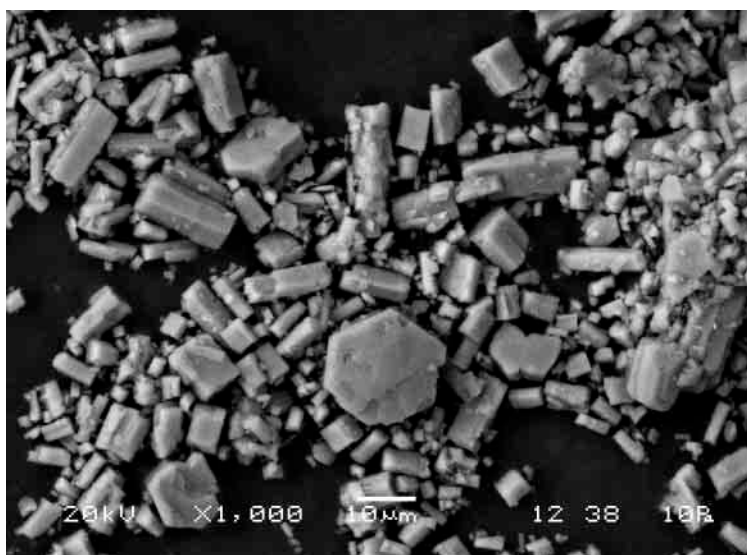


Рис. 3.2. Микрофотография порошка синтезированного  $\text{Al}(\text{OH})_3$

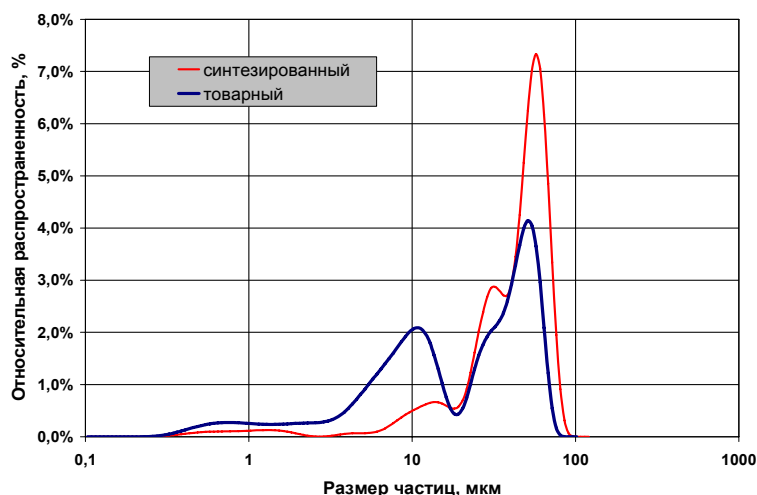


Рис. 3.3. Распределение частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по размерам

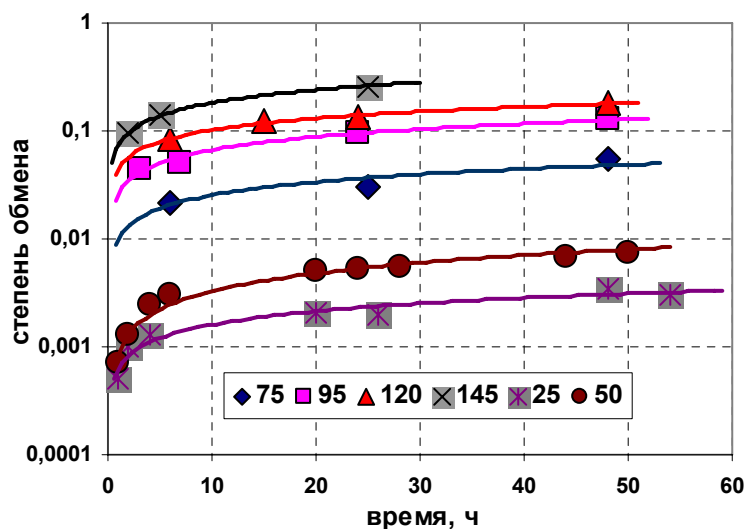


Рис. 3.4. Кинетические кривые изотопного обмена

таких условиях формируется крупнокристаллический осадок песчаного типа. В целом, по результатам исследований фазового состава и морфологии можно заключить, что в обеих сериях экспериментов исследовался изотопный обмен воды с гиббситом (содержание байерита невелико; кроме того, последний как метастабильная фаза со временем превращается в тот же гиббсит).

Кинетические кривые изотопного обмена представлены на рис. 3.4 (числа в легенде – температура, °C). Уже при комнатной температуре в течение первых 2-х суток контакта наблюдается переход трития из твердой фазы в жидкость. Результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнением (2.2) представлены сплошными кривыми. Можно наблюдать хорошее согласие между результатами эксперимента и теоретическими зависимостями при одном варьируемом параметре – коэффициенте диффузии; остальные параметры (отношение объемов фаз и распределение частиц по размерам) определены экспериментально и зафиксированы.

**3.2. Диффузионная подвижность трития в композициях с углеродными поглотителями.** Рентгеноспектральный микроанализ двух образцов ТРГ, предоставленных для исследований НИЦ «Курчатовский институт», показал в обоих случаях присутствие кислорода (0,9-3,2%), в первом серы (до 0,23%), а во втором хлора (0,2-0,5%), что свидетельствует о различном способе приготовления: в первом случае использовался сульфатный метод, во втором – интеркалирование  $\text{HClO}_4$  или ее солей. Электронные микрофотографии (рис. 3.5) показывают, что частицы ТРГ имеют классическую червеобразную форму. На фотографиях более высокого разрешения видно, что поверхности присуща листовая структура, образуемая графеновыми слоями.

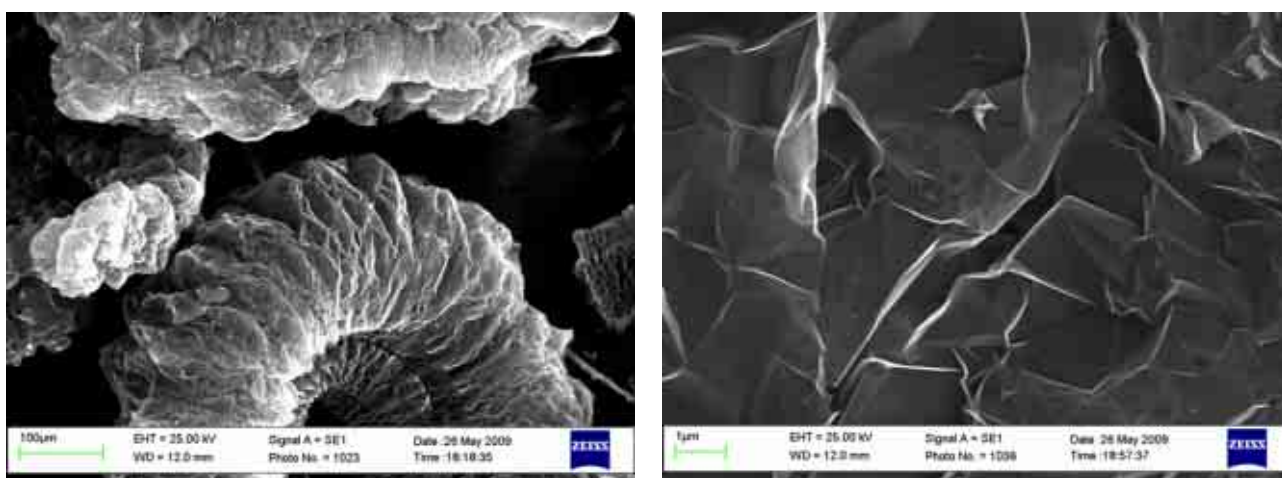


Рис. 3.5. Электронные микрофотографии частиц ТРГ (слева) и их поверхности (справа)

Характеристики образцов ТРГ, синтезированных в лаборатории РХТУ, представлены в табл. 3.1. Меньшими значениями насыпной плотности и большей поглощающей способностью обладают образцы ТРГ, приготовленные из природного графита, причем играет роль размер частиц сырья, а также длительность хранения.

Таблица 3.1.

Способы приготовления и характеристики ТРГ

№	сырье	размер частиц, мкм	температура термообработки, °С	насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	емкость ТРГ по маслу, см <sup>3</sup> /г
1	электродный графит	≤ 40	1000	0,20	3,1
2			120	0,30	3,1
3	природный	100-800	800	0,02	14,4
4	чешуйчатый	100-800	800**	0,03	7,1
5	графит	40-400*	800	0,01	17,3

\* графит размалывался на шаровой мельнице в среде этанола

\*\* после термообработки оставался на воздухе в течение 2 суток

Кинетические кривые выщелачивания трития из сферических гранул, приготовленных из образцов ТРГ 1 и 2 (табл. 3.1), представлены на рис. 3.6. Экспериментальные результаты хорошо описываются степенной зависимостью

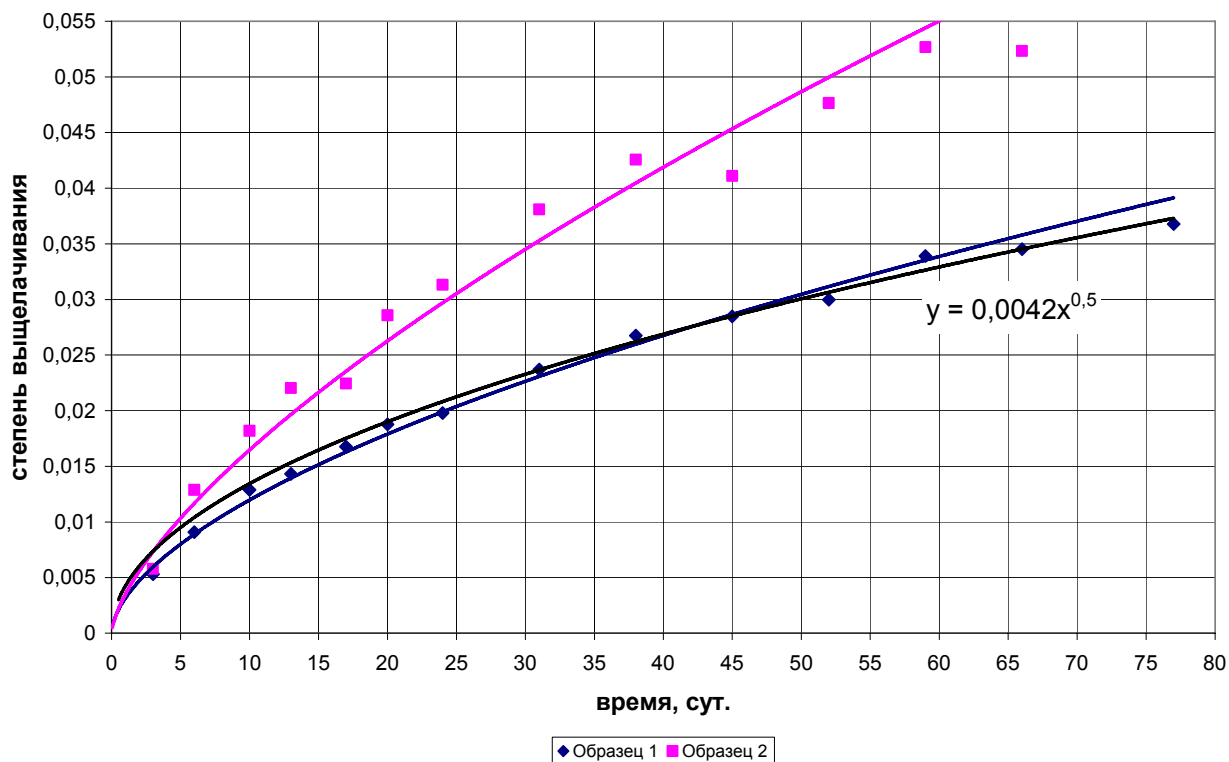


Рис. 3.6. Кинетические кривые выщелачивания трития из образцов ТРГ 1 и 2

$$S = A \cdot t^B, \quad (3.1)$$

причем показатель степени  $B$  близок к 0,5, т.е. в данном случае лимитирующей стадией выщелачивания является диффузия в твердой фазе. Коэффициент диффузии в образце 1, определенный из (2.5), равен  $7,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ , в образце 2 – около  $2,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Кинетические кривые выщелачивания трития из цементных компаундов, содержащих масло и ТРГ (0,1 г на блок), представлены на рис. 3.7. Ни в одном из образцов степень выщелачивания  $S$  не превысила 3% к концу эксперимента длительностью 70-80 суток; при этом наблюдалась тенденция к уменьшению скорости выщелачивания со временем. На раннем этапе эксперимента скорость максимальна для компаундов, поверхность которых не покрывалась эпоксидной смолой (1-я серия). Для двух других серий наблюдается сходная зависимость  $S$  от времени. Степень выщелачивания практически не зависит от содержания масла для компаундов 2-й и 3-й серии. В 1-й серии степень выщелачивания выше в образцах с меньшим количеством масла.

Наилучшим простым уравнением для описания кинетических кривых также является (3.1); кривые, построенные по МНК с его использованием, показаны на рис. 3.7 сплошными линиями. Для образцов 1-й серии характерны значения  $B = 0,15-0,20$ , для 2-й серии 0,4-0,5, для 3-й 0,5-0,9. В последнем случае зависимость  $S$  от времени становится все более линейной при увеличении содержания масла в образце.

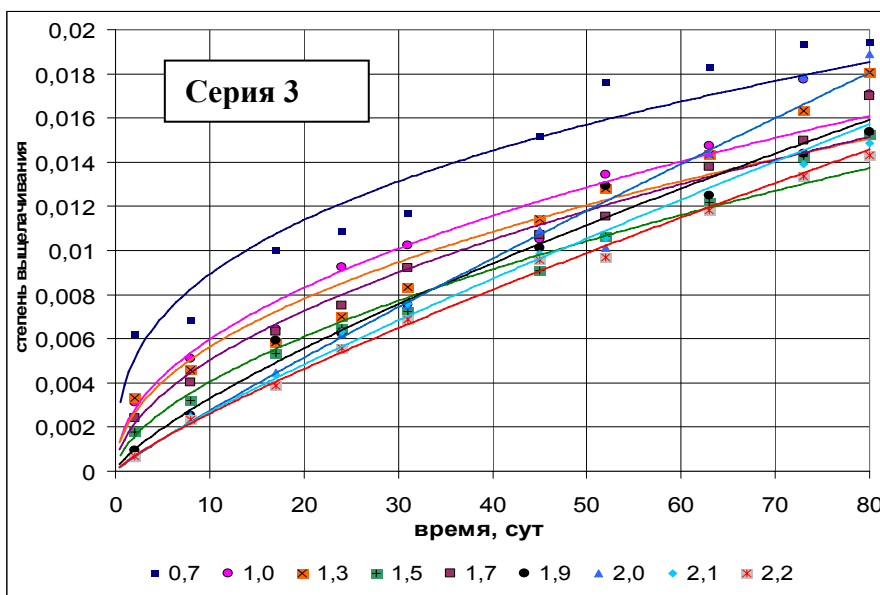
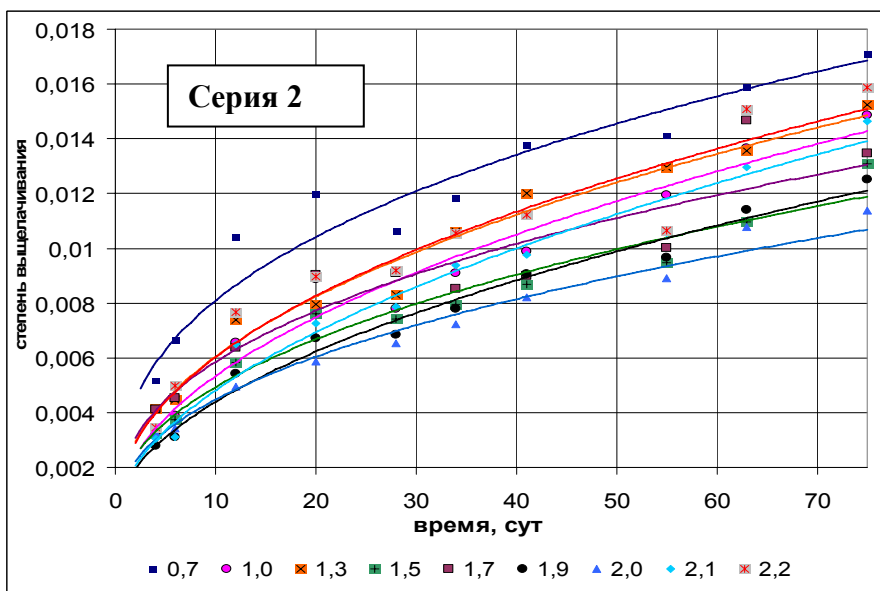
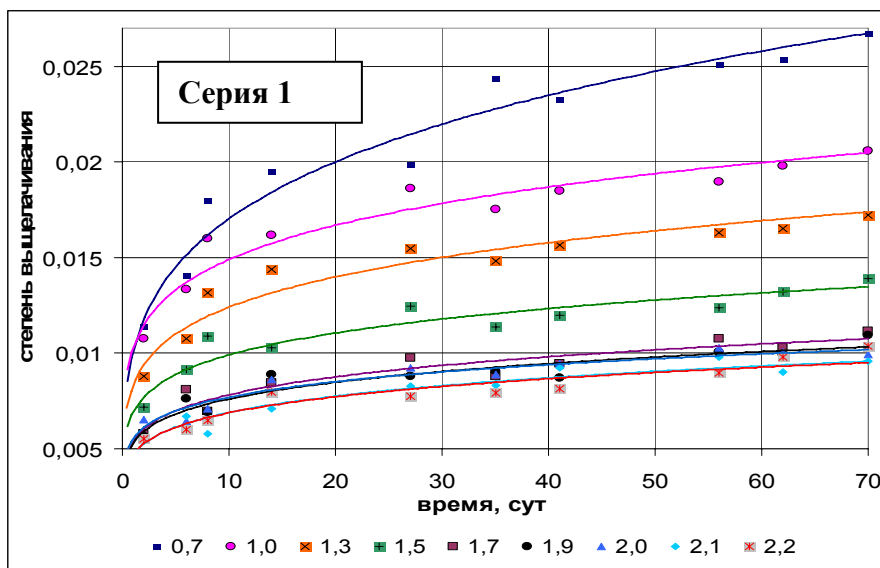


Рис. 3.7. Кинетические кривые выщелачивания трития из необлученных компаундов; числа в легенде – массы масла в блоке

После  $\gamma$ -облучения компаундов скорость выщелачивания заметно уменьшается по сравнению с начальной (до облучения). Т.о., имеет место положительное радиационное воздействие на свойства композиций «масло – ТРГ – цемент», не связанное со способом приготовления.

Для компаундов, в которых поглотителями масла являлись угли, приготовленные в ИФХЭ РАН, скорость выщелачивания трития также падает со временем, т.е. качественно воспроизводятся результаты для компаундов с ТРГ.

Покрытие компаундов алкидной эмалью в условиях выщелачивания неустойчиво: разрушение начинается уже на 7-е сутки контакта с водой и заканчивается через 4 недели. В то же время никаких видимых изменений эпоксидного

покрытия в ходе более длительного выщелачивания не было обнаружено (лишь после облучения наблюдалось его потемнение).

Состав и результаты прочностных испытаний маслосодержащих компаундов представлены в табл. 3.2. Для всех компаундов прочность на сжатие превышает установленный нормами минимум (4,9 МПа) в ~ 2 раза. Добавление  $Al(OH)_3$  приводит к увеличению предела прочности на 1-2 МПа. Т.о., на стадии отработки технологии отверждения возможна оптимизация состава компаунда путем введения корректирующих добавок с целью увеличения количества масла без потери прочности.

Таблица 3.2.

Механическая прочность цементных компаундов.

№	Состав наполнения	Масса блока, г	$P$ , МПа
1	0,05 г ТРГ + 1 г масла	72,5	9,79
2	0,1 г ТРГ + 2 г масла	69,4	9,18
3	№ 1 + 2 г $Al(OH)_3$	72,4	12,2
4	№ 2 + 4 г $Al(OH)_3$	68,2	10,4

## Глава 4. Обсуждение результатов.

**4.1. Изотопный обмен между водой и гиббситом.** На рис. 4.1 коэффициент диффузии трития в гиббсите представлен как функция температуры в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что зависимость  $D(T)$  хорошо описывается уравнением

$$\lg D = \lg D_0 - E_a/RT \quad (4.1)$$

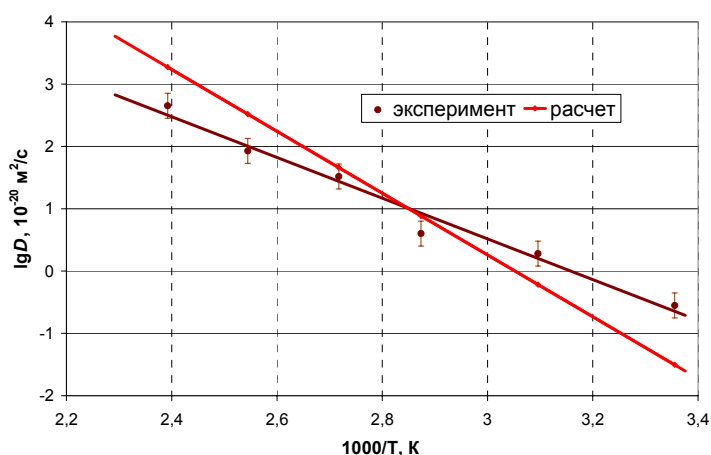


Рис. 4.1. Экспериментальная и расчетная температурные зависимости коэффициента диффузии трития в гиббсите

Определенная по МНК энергия активации диффузии  $E_a$  равна  $62 \pm 4$  кДж/моль, предэкспоненциальный множитель  $D_0 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Вероятно, высокое значение  $E_a$  обусловлено активацией перемещения атомов водорода в межслоевых пространствах кристаллической структуры. Для проверки этого предположения была проведена

теоретическая оценка коэффициента диффузии. Одним из возможных путей движения атомов водорода в решетке гиббсита является образование дефектов Френкеля: атом Н образует «новую» ковалентную связь с соседним атомом О; «старая» ко-

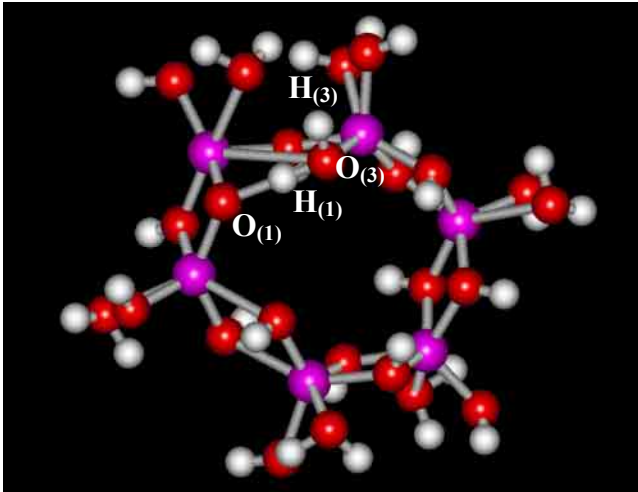


Рис. 4.2. Переходное состояние в кластере  $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ , соответствующее разрыву связи  $\text{O}_{(1)}\text{--H}_{(1)}$  и образованию связи  $\text{O}_{(3)}\text{--H}_{(1)}$

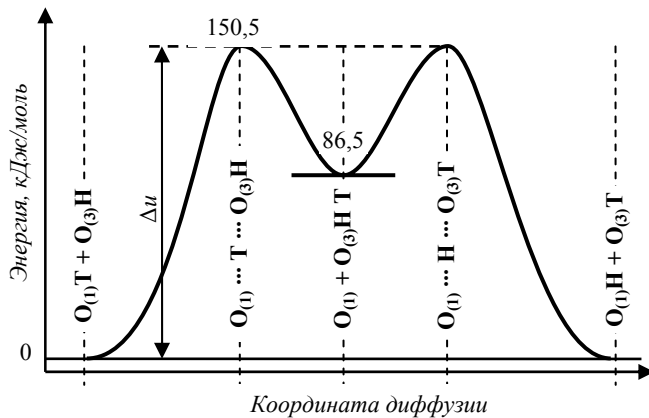


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма диффузии Т в гибbsite (по результатам расчетов)

Итогом является перемещение Т от одного атома О к другому.

Результаты расчета температурной зависимости коэффициента диффузии в рамках квантовой модели «перескоков» с параметрами, указанными в табл. 4.1, представлены на рис. 4.1. Значения всех параметров, за исключением  $d$ , были получены в результате квантовохимических расчетов, последний же подбирался таким образом, чтобы наблюдалось наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными значениями  $D$  в исследованной температурной области.

Таблица 4.1

Параметры модели «перескоков», использованные при расчете  $D(T)$

Параметр	Значение
высота потенциального барьера $\Delta u$ , к Дж/моль	150,5
частота колебаний атома водорода $\omega$ , $\text{см}^{-1}$	3500
длина элементарного перескока $\lambda$ , $\text{Å}$	2,75
размер области квазисвободного движения $d$ , $\text{Å}$	3

валентная связь при этом рвется. В ходе расчетов была найдена структура, соответствующая переходному состоянию (ПС) при таком перемещении атома  $\text{H}_{(1)}$  в кластере  $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$  (рис. 4.2). Энергетический барьер  $\Delta u$ , разделяющий бездефектную и дефектную структуры, составляет 150,5 кДж/моль. На рис. 4.3 представлена энергетическая диаграмма для перемещения атомов Т в гибbsite, построенная по результатам расчетов. Перемещение сводится к следующим стадиям: 1) образование ПС, в котором тритий занимает промежуточное положение между атомами  $\text{O}_{(1)}$  и  $\text{O}_{(3)}$ ; 2) образование дефекта Френкеля; в результате атом Т может занять любое из двух положений  $\text{H}_{(1)}$  или  $\text{H}_{(3)}$ ; 3) образование ПС, в котором промежуточное положение между атомами  $\text{O}_{(1)}$  и  $\text{O}_{(3)}$  занимает атом Н; 4) образование бездефектной структуры.



Теоретическая зависимость  $D(T)$  отличается большей энергией активации:  $\sim 85$  кДж/моль. Тем не менее, эта величина далека от значения  $\Delta u$ , что является следствием вклада колебаний легких атомов Н. Значение  $d$  оправдано с точки зрения структуры гиббсита, т.к. близко к длине элементарного перескока. Расчетные значения  $D$  отличаются от экспериментальных не более чем на порядок величины в крайних точках исследованной температурной области. Т.о., согласие между теорией и экспериментом является разумным, и обмен изотопами водорода между водой и гиббситом действительно происходит по механизму диффузии с образованием дефектов Френкеля.

**4.2. Подвижность трития в композициях, содержащих отработанное масло, углеродный поглотитель и цементный камень.** Диффузия тритийсодержащих компонентов в отработанном масле при комнатной температуре происходит относительно быстро: коэффициент диффузии имеет порядок величины  $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. В ТРГ же эта величина меньше на 4 порядка. Наиболее вероятным представляется объяснение низкой подвижности тритийсодержащих молекул в ТРГ в свете особенностей его структуры. Высокоупорядоченная поверхность графеновых слоев задает дальний порядок в адсорбционном слое, включающем несколько монослоев адсорбата. Дальний порядок и отсутствие вакансий значительно уменьшает диффузионную подвижность молекул, адсорбированных между графеновыми слоями. Кроме того, сами графеновые слои ТРГ образуют сильно запутанную лабиринтную структуру.

Понижение температуры термообработки оксида графита приводит к неполному удалению остатков  $H_2SO_4$  и воды из межслоевых пространств ТРГ. При взаимодействии остаточной кислоты с маслом возможны реакции с образованием тритийсодержащих продуктов с меньшей молекулярной массой. Возможны и реакции изотопного обмена с водородом воды. Т.о., взаимодействие тритийсодержащих молекул с поверхностью ТРГ, содержащей химически активные функциональные группы или адсорбированные реагенты, влечет за собой изменение химической формы трития либо разрушение агрегатов таких молекул, что сопровождается увеличением диффузионной подвижности. Изучение распределения трития между водной и органической (*n*-гептан) фазами до и после контакта отработанного масла с ТРГ подтверждает такое предположение. Тритийсодержащие молекулы, изначально присутствовавшие в масле, не переходят в водную фазу, оставаясь в органической. В то же время тритийсодержащие частицы, оказавшиеся в воде в результате выщелачивания из композиции масла и ТРГ, предпочитают водную фазу. Следовательно, основной химической фор-

мой трития, переходящего в воду, является вода или водорастворимые соединения.

В табл. 4.2 приведены значения эффективных коэффициентов диффузии трития в цементных компаундах с ТРГ, определенные в результате аппроксимации экспериментальных данных уравнением (2.5). Как можно видеть, коэффициент диффузии при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с, как и для ТРГ. Однако в этом случае аппроксимация не отличается высокой достоверностью. Наиболее высокие значения эмпирического коэффициента корреляции (0,95 и выше) были получены лишь для образцов 2-й серии, т.е. там, где показатель степенной зависимости (3.1) равен  $\sim 0,5$ .

Таблица 4.2.

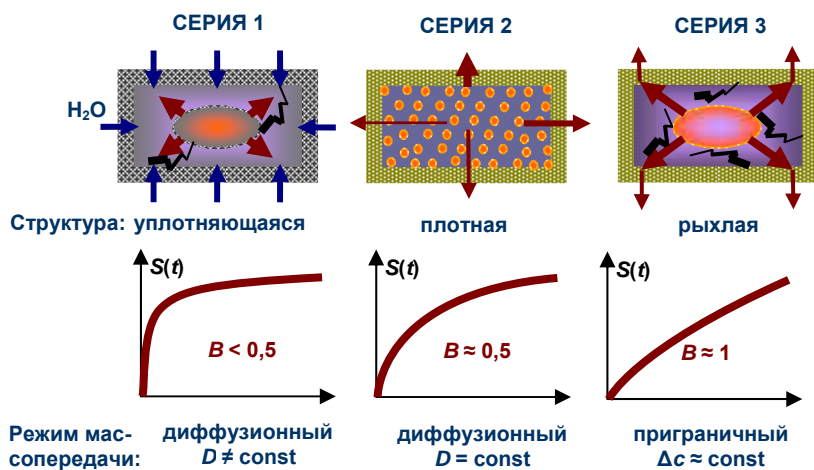
Эффективные коэффициенты диффузии трития в цементных компаундах с ТРГ (значения в скобках относятся к облученным блокам)

№ серии	1	2	3
масло : ТРГ, г/г	$D, 10^{-15}$ м <sup>2</sup> /с		
7	4 (2)	1,7 (0,1)	1,5 (0,2)
10	3	0,8	1,0
13	2	0,9	0,9
15	1,1 (1)	0,9 (0,1)	0,7 (0,2)
17	0,7	0,8	0,8
19	0,7	0,5	0,8
20	0,7	0,5	0,7
21	0,6	0,7	0,7
22	0,6 (0,5)	0,7 (0,1)	0,7 (0,2)

Типичные диффузионные кривые не имеют линейного участка, ни «плато» при больших значениях  $t$ . В связи с этим для образцов 1-й и частично 3-й серий значения коэффициентов диффузии (отмечены серым в табл. 4.2) носят приближенный характер, хотя могут использоваться для сравнения одних результатов с другими. Причина в том, что слоистые компаунды 1-й и 3-й серий не удовлетворяют условиям, для которых уравнение (2.5) было получено: однородное начальное распределение компонентов внутри частицы и неизменность свойств частицы в ходе выщелачивания. Образцы 2-й серии в большей мере удовлетворяют условиям однородности, поскольку при их изготовлении массы цементного теста и ТРГ перемешивались.

Положение о неизменности свойств компаунда во времени неприменимо к образцам 1-й серии: на это указывает сильнощелочная реакция водной фазы ( $\text{pH} > 12$ ), обычная для цемента и связанная с растворением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Очевидно, что в компаунде при его контакте с водой происходит поглощение воды цементом и дополнительная внутренняя гидратация минералов. В результате масло оказывается «запертым» в пределах цементного блока, что препятствует дальнейшему выходу трития, и на





**Рис. 4.4. Режимы массопередачи при выщелачивании трития из цементных компаундов**

тате на внутренней поверхности покрытия в течение длительного времени поддерживается почти постоянная концентрация трития. Сама же смола ЭДП, как многие органические материалы, является «проводником» трития. В итоге кинетические кривые образцов 3-й серии демонстрируют линейную зависимость  $S(t)$ , обусловленную постоянством градиента концентрации трития на межфазной границе «цемент – смола» (рис. 4.4). При перемешивании ТРГ, насыщенного маслом, и цементного теста (2-я серия) этот эффект уменьшается: перемешивание способствует образованию плотной массы компаунда, менее подверженной образованию микротрещин при твердении. Т.о., перемешивание ТРГ и цементного теста, облегчая технологию отверждения на стадии формования блоков, не приводит к ухудшению показателей выщелачивания.

Значения эффективных коэффициентов диффузии трития в компаундах с углями ( $1,7 \cdot 10^{-14} - 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ) на 1-2 порядка величины больше таковых для ТРГ. Т.о., радиационно-модифицированные угли не имеют преимуществ перед ТРГ с точки зрения иммобилизации трития, а стоимость получения, обусловленная использованием ускорителя электронов, делает подобные материалы неконкурентоспособными.

**Глава 5. Практические приложения.** Как показывает обзор литературы, процесс термоокислительной обработки твэлов (волоксидация) позволяет высвободить не менее 90% трития, поступающего с ОЯТ на заводы по его переработке. Для завода стандартной мощности скорость накопления тритийсодержащей воды с удельной активностью  $\sim 6 \cdot 10^{11}$  Бк/кг составит около  $75 \text{ м}^3/\text{год}$ . Связывание этой воды в гиббсит по методу Байера с использованием в качестве сырья  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  представляется на сегодняшний день наиболее легко реализуемым способом обращения с ней.

Насыщение ТРГ масляными тритийсодержащими отходами с последующим включением в цементную матрицу представляется также наиболее перспективным способом обращения с данным видом РАО. Простейшая оценка, проведенная по уравнению (2.5), показывает, что для блока, диаметр которого равен 0,5 м, а высота 1 м, степень выщелачивания трития не превысит 0,25% при непрерывном контакте с водой в течение 1 года даже при полном разрушении тары или покрытия.

### ВЫВОДЫ

1. Обмен изотопами водорода между водой и гиббситом (моноклинным  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) является медленным процессом, скорость которого определяет диффузионная подвижность водорода в кристаллической решетке. Коэффициент диффузии трития в гиббсите при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-21}$  м<sup>2</sup>/с.
2. Энергия активации диффузии изотопов водорода в гиббсите составляет около 62 кДж/моль. Эта величина отвечает энергии, необходимой для перемещения атома водорода от одного атома кислорода к другому с образованием дефекта Френкеля.
3. Низкая скорость изотопного обмена, а также высокое содержание водорода и доступность сырья и технологий делают гиббсит перспективной матрицей для фиксации тритийсодержащей воды с целью безопасного длительного хранения.
4. Коэффициент диффузии трития в композициях «отработанное масло - терморасширенный графит (ТРГ)» при 298 К имеет порядок  $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с; при этом подвижность трития определяется присутствием химически активных функциональных групп на поверхности ТРГ и следов реагентов, адсорбированных порами.
5. ТРГ, синтезируемый из природного сырья сульфатным методом, обладает достаточной поглощающей и удерживающей способностью для отверждения отработанных тритийсодержащих масел путем включения в цементный компаунд. Содержание масла в компаунде может достигать 10% от его объема.
6. С использованием ТРГ путем перемешивания углеродно-органической массы и цементного теста получены маслосодержащие компаунды, отвечающие требованиям низкой скорости выщелачивания трития, радиационной устойчивости и механической прочности.
7. Поскольку тритий как радионуклид имеет наиболее высокую подвижность в органических средах, насыщение ТРГ отходами масел с последующим включением в цементную матрицу представляется перспективным способом отверждения масел, загрязненных тритием, а также смесями радионуклидов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Аунг Джо Тхун, Сазонов А.Б. Обмен изотопами водорода между водой и гидроксидом алюминия // Перспективные материалы. 2010. Спец. вып. №8. С. 278-284.
2. Сазонов А.Б., Аунг Джо Тхун, Магомедбеков Э.П., Пономарев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Углеродные сорбенты для иммобилизации масляных тритийсодержащих отходов // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV, №3. С. 94-100.
3. Аунг Джо Тхун, Сазонов А.Б. Изотопный обмен протий-тритий в системе «вода – гидроксид алюминия» // Радиохимия-2009: Тез. Докл. VI Российской конф. Озерск, 2009. С. 297.
4. Аунг Джо Тхун, Никитин А.В., Сазонов А.Б. Кинетика выщелачивания трития из композиций «тритийсодержащее масло – пенографит – цемент» // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. // М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. Т. XXIV, №7 (112).С. 39-44.
5. Никитин А.В., Аунг Джо Тхун, Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Цементирование тритийсодержащих отходов вакуумных масел // «Дни науки – 2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала». Тез. докл. IX науч.-практич. конф. // Озерск, 2011. Т. 1. С. 34-36.