РАДИОХИМИЯ, 2020, том 62, № 6, с. 526–535

УДК 621.039.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА, ВЛИЯЮЩИХ НА МЕХАНИЗМЫ ВЫХОДА ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ КОНТАКТЕ С ЖИДКИМИ СРЕДАМИ

© 2020 г. А. О. Павлюк[a], С. Г. Котляревский[a], Р. И. Кан[a], А. Г. Волкова[b], Д. А. Золотов[c], А. В. Пахневич[d,e], Е. В. Захарова[b], А. А. Ширяев[b,*]

[a] *Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов, 636000, Северск Томской обл., Автодорога 13, зд. 179А*
[b] *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*
[c] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д. 59*
[d] *Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 123*
[e] *Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований, 141980, Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, д. 6*
**e-mail: a_shiryaev@mail.ru; shiryaev@phyche.ac.ru*

Получена 05.11.2019, после доработки 21.12.2019, принята к публикации 28.12.2019

Проанализированы особенности пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок. Определены параметры пористости, влияющие на процесс выщелачивания радионуклидов из графитовых РАО: доля открытой пористости, функция распределения пор по радиусу проходного сечения, площадь поверхности открытых пор. Оценен объем открытых пор в облученном графите, доступных для насыщения выщелачивающими водными средами. С учетом влияния пористости предложена модель процесса выщелачивания радионуклидов из облученного графита. Определены параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов).

Ключевые слова: облученный графит, пористая структура, распределение пор, открытая пористость, выщелачивание радионуклидов

DOI: 10.31857/S003383112006009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире насчитывается более 100 энергетических и промышленных уран-графитовых реакторов (УГР), преимущественно расположенных на территориях Российской Федерации, Франции, Великобритании, США. Большинство реакторов данного типа остановлено. Остающиеся в эксплуатации энергоблоки с УГР планируется остановить в ближайшие 20 лет. Общая масса облученного графита (блоки, втулки, кольца, крошка и др.), накопившегося в РФ в результате работы промышленных (ПУГР) и энергетических УГР, составляет около 60 тыс. тонн. В настоящее время активно обсуждаются вопросы его захоронения [1]. Проблема обращения с облученным графитом остается актуальной не только в России, так как принятые нормативные показатели не позволяют отправлять графит в существующие приповерхностные пункты захоронения радиоактивных отходов (РАО) без предварительной дезактивации для снижения содержания долгоживущих радионуклидов (критерии приемлемости действуют

не во всех странах) [2]. В рамках международного проекта GRAPA, организованного МАГАТЭ, с участием специалистов из РФ продолжается анализ свойств графита и технологий обращения с ним с целью разработки практических рекомендаций по решению проблемы [3]. Значительный объем работ по оценке свойств графита, особенно в части исследования процессов выщелачивания из зарубежного графита, был выполнен в рамках Европейского проекта CAST, основные результаты которого опубликованы в специальном выпуске журнала Radiocarbon [4].

Степень потенциальной опасности основной массы графитовых РАО (~95%) определяется наличием преимущественно долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl. Часть графита (~5%) содержит значительное количество изотопов «топливного» происхождения (актиниды и продукты деления), которые определяют потенциальную опасность этой доли графитовых РАО. Изотоп ^{14}C (период полураспада 5.37×10^3 лет) является доминирующим по удельной активности радионуклидом. Его удельная активность в графите российских УГР составляет 10^4–2.5×10^6 Бк/г. Для ^{36}Cl (период полураспада 3.1×10^5 лет) значение удельной активности изменяется в диапазоне 10^1–2×10^3 Бк/г.

Одной из отличительных особенностей облученного графита как типа радиоактивных отходов (РАО) является его развитая пористая структура, отсутствующая в других типах РАО (остеклованных, керамических и др.). Пористость графита существенно влияет как на пространственное распределение радионуклидов в процессе эксплуатации реактора, так и на выход радионуклидов из графита при контакте с внешними средами на различных этапах обращения с ним, включая хранение, захоронение или переработку.

Результаты исследований накопления и распределения радионуклидов в облученном графите показывают, что за время эксплуатации реактора в графите формируется сложная картина загрязнения радионуклидами [5]. На ее формирование оказывают влияние как эксплуатационные факторы, так и структурные особенности самого графита, в частности характеристики пористой структуры (объем открытой пористости, совокупность сообщающихся между собой каналов пор, распределение пор по радиусам максимального проходного сечения и др.). Следует отметить, что развитая пористая структура графитовых РАО может существенно повлиять на характер выхода радионуклидов из облученного графита на различных этапах обращения с ним, включая хранение [6], захоронение, жидкостную и/или термическую дезактивацию [7–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Особенности формирования объемного содержания основных долгоживущих радионуклидов в графите в условиях эксплуатации в УГР. Графитовые кладки отечественных УГР эксплуатируются (эксплуатировались) либо в атмосфере газообразного азота (ПУГР, АМБ, АМ), либо в азотно-гелиевой атмосфере (РБМК). При этом газ заполняет все полости в графитовой кладке, включая зазоры между графитовыми деталями, а также весь объем открытой пористости. Особенности накопления ^{14}C в графите рассмотрены в работах [7, 10]. Отмечено, что значительная доля (50–80%) ^{14}C образуется по каналу $^{14}N(n,p)^{14}C$ из газообразного азота и фиксируется в приповерхностном слое графитовых деталей, стенок открытых для газа пор, поверхностей графитовых кристаллитов, доступных для газообразного азота.

По расчетам, глубина имплантации ядер отдачи ^{14}C (реакция $^{14}N(n,p)^{14}C$) в кристаллическую решетку монокристалла графита может достигать 150–200 нм при среднем значении 90–130 нм [11]. Отметим, однако, что энергия смещения атома углерода в графите уменьшается с 24 до 5 эВ с ростом количества радиационных дефектов [12], а также температуры облучения [13]. Таким образом, глубина имплантации ^{14}C в зерна графита будет зависеть как от общего времени облучения материала, так и от температурного режима. В любом случае глубина проникновения имплантированных ядер существенно превышает характерные размеры кристаллитов графита. При этом очевидно, что полученные значения относятся к случаю имплантации ядер отдачи с любой поверхности (внешняя поверхность облучаемого изделия, поверхность стенок пор и т.п.)

Данный эффект подтверждается экспериментально по изменению содержания ^{14}C в приповерхностном слое графитового блока реактора РБМК-1000 энергоблока № 2 Ленинградской АЭС. Содержание ^{14}C определяли в механически удаленных с поверхности блока слоях (рис. 1). Обнаруженный эффект объясняется тем, что для тонкого приповерхностного слоя (толщиной

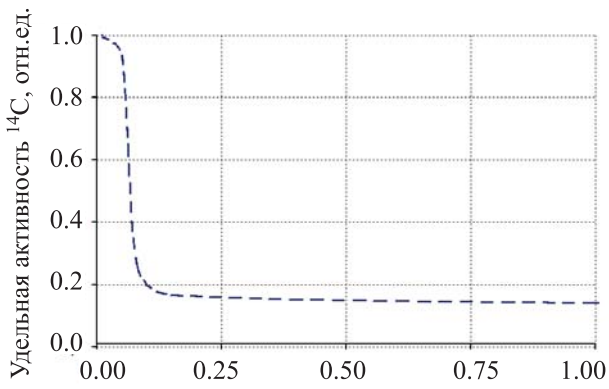

Рис. 1. Характерное распределение активности ^{14}C в приповерхностном слое графитового блока реактора РБМК-1000 Ленинградской АЭС.

<0.05 мм) площадь поверхности графитового блока преобладает по отношению к площади поверхности открытых пор, находящихся в этом тонком слое, и эффект повышенного удельного (на единицу массы) содержания изотопа на поверхности облученного блока заметен. При увеличении толщины стачиваемого слоя удельное содержание ^{14}C в нем будет уже в бóльшей степени определяться активностью изотопа, локализованного в приповерхностном слое стенок пор, и эффект повышенного содержания на поверхности графитового блока будет уже менее заметен.

Существует два основных источника хлора в необлученном графите. Во-первых, хлор присутствует в исходных компонентах для получения графита – нефтяном коксе и пековом связующем – и частично остается в конечном продукте после отжига при 1000–1300°C. Помимо этого при газовой очистке графита на последней стадии производственного цикла используются хлорсодержащие реагенты. Вторым источником является нейтронная активация преимущественно по каналу ^{35}Cl(n,γ)^{36}Cl. Остаточное содержание хлора обусловлено его локализацией в наиболее труднодоступных для контакта с окружающей средой (в том числе и с контактной жидкостью при испытаниях на выщелачивание) структурных образованиях графита (закрытые поры, границы кристаллитов).

Экспериментальные и теоретические исследования распределения и содержания ^{36}Cl в графите [14] выявили значительный разброс величины удельной активности ^{36}Cl по объему графитовой кладки (эффект «самородка»). Можно предположить, что в значительной степени неоднородность пространственного распределения хлора связана с неоднородностью микроструктуры исходного реакторного графита вследствие его высокой пористости. Пористость оказывает существенное влияние на процессы объемной миграции ^{36}Cl (или материнских атомов ^{35}Cl) в графите и их удержание в особенностях структуры материала при изготовлении и/или в условиях эксплуатации в УГР.

Таким образом, можно констатировать, что пористая структура графита в значительной степени определяет особенности пространственного распределения, механизмы (прочность) фиксации основных долгоживущих радионуклидов (и/или их физико-химических форм) в структуре графитовых деталей кладок УГР.

Особенности пористой структуры облученного графита и ее влияние на процесс выщелачивания основных долгоживущих радионуклидов. Важная особенность облученного реакторного графита, отличающая его от многих типов твердых РАО, является его сравнительно высокая пористость. Характеристики пористой структуры облученного графита зависят от его марки, а также от условий, длительности и особенностей истории облучения конкретных графитовых деталей в кладках УГР. Марки графита отличаются исходным сырьем, видами и последовательностью технологических операций при его производстве (с пропиткой или без пропитки пеком), параметрами отдельных технологических операций и т.п. [15]. На основании данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР), дифракции и измерений проницаемости было показано, что общей тенденцией изменения пористой структуры графита в процессе облучения является снижение доли объема открытой пористости за счет частичного закрытия пор и соответственно увеличение доли закрытой пористости [5, 15, 16]. Отметим, однако, что интерпретация данных МУР в упомянутых выше работах не является однозначной. Исследования пористой структуры реакторного графита методом рентгеновской томографии показывают, что открытые поры в объеме графита представляет собой развитую трехмерную сеть, связанную сообщающимися каналами с поперечным сечением неправильной формы [17, 18]. На основании данных выводов можно предположить, что сквозная пропитка (заполнение объема открытых пор) объемных фрагментов графита выщелачивающими жидкими средами принципиально возможна.

Ряд факторов, связанных с развитой пористой структурой, может влиять на процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из графитовых РАО, а именно:

– следует учитывать особенности пространственного распределения и механизмов фиксации ^{14}C и ^{36}Cl и соответственно наличие различных форм их нахождения в облученном графите;

– процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в большей степени может носить объемный характер, а не поверхностный (как в случае монолитного материала), так как доступная для выщелачивающих агентов площадь пор может существенно превышать геометрическую поверхность фрагментов реальных графитовых РАО;

– при анализе выщелачивания помимо учета площади внешней поверхности графитовых образцов (изделий и их фрагментов) необходимо учитывать площадь поверхности каналов пор. Таким образом, площадь контакта с выщелачивающим раствором зависит от объемной доли открытой пористости графита и функции распределения пор по величине проходного сечения (эффективного радиуса).

Время стабилизации процесса выщелачивания радионуклидов из образцов графита может быть существенно больше, чем для образцов РАО с монолитной структурой, из-за замедленного проникновения и распространения раствора по пористой структуре графита и ограниченной скорости массообмена раствора. Также возможны процессы сорбции/десорбции радионуклидов из раствора в процессе перемещения по порам к поверхности образца.

В соответствии с традиционно применяемыми для определения скорости выщелачивания в РФ стандартами [19, 20] основным параметром, характеризующим устойчивость материала к выщелачиванию радионуклидов и не зависящим от геометрической формы образца (фрагмента), является скорость выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента [выражение (1)]:

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A^i F_0 t_n}, \qquad (1)$$

где R_n^i – скорость выщелачивания i-го радионуклида в течение n-го периода выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента, г/(см^2·сут); a_n^i – активность i-го радионуклида, вышедшего в раствор в течение n-го периода выщелачивания, Бк; A^i – удельная активность i-го радионуклида в графите, Бк/г; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца или фрагмента, см^2; t_n – продолжительность n-го периода выщелачивания, сут.

Анализируя выражение (1), отметим, что хотя параметр R_n^i будет характеризовать устойчивость облученного графита к выщелачиванию радионуклидов, он зависит от геометрической формы образца, поскольку в данном выражении пористость не учитывается. Однако данный ГОСТ разработан для отвержденных РАО (фактически монолитных образцов), и при расчетах скорости выщелачивания учитывается только площадь открытой поверхности. В случае пористого материала, каким является облученный графит, необходимо учитывать также площадь внутренних поверхностей, доступных для контакта с выщелачивающей средой.

Наиболее вероятно, что по окончании заполнения раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) площадь эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора стабилизируются. Также приходит в равновесие интенсивность сорбции/десорбции радионуклидов в процессе перемещения по порам к поверхности образца. Далее динамика выщелачивания начинает носить монотонный характер с тенденцией медленного снижения.

После установления стабильного характера выщелачивания площадь эффективной поверхности выщелачивания определяется выражением

$$F_{\text{eff}} = F_0 + F_{\text{S}}, \qquad (2)$$

где F_{eff} – площадь эффективной поверхности выщелачивания образца, см^2; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца, см^2; F_{S} – доступная для раствора площадь поверхности (открытые поры, межкристаллитные пространства и т.п.), см^2.

При этом параметром, характеризующим устойчивость графитовых РАО, будет являться скорость выщелачивания радионуклида, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания (эффективная скорость выщелачивания – R_{eff}). Величина R_{eff} определяется выражением

$$R_{\text{eff}\,n}^i = \frac{a_n^i}{A^i (F_0 + F_S) t_n}, \qquad (3)$$

где $R_{\text{eff}\,n}^i$ – скорость выщелачивания i-го радионуклида в течение n-го периода выщелачивания, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания, г/(см^2·сут).

В случае если весь объем открытых пор доступен для заполнения контактным раствором, F_{S} принимается равной суммарной геометриче-

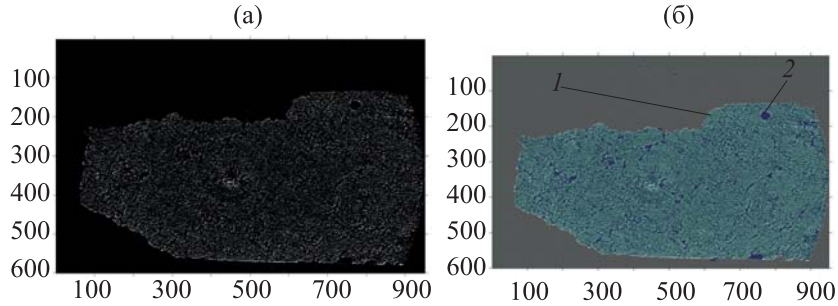

Рис. 2. Результат сегментации томографического изображения сечения образца облученного графита марки ГР-220. а – пример восстановленного томографического среза; б – результат сегментации: *1* – основной объем, *2* – объем, содержащий поры/включения.

ской площади поверхности открытых пор образца/фрагмента. Параметр R_{eff} не будет зависеть от геометрических характеристик образца/фрагмента, а будет определять устойчивость испытуемого материала к выщелачиванию радионуклидов в зависимости от особенностей их пространственного распределения в структуре графита, прочности удержания радионуклидов (их соединений) в графите и их способности образовывать водорастворимые формы.

Таким образом, как следует из выражений (2) и (3), необходим анализ структурных особенностей пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок, что позволит определить ряд параметров, влияющих на выщелачивание радионуклидов из графитовых РАО: долю открытой пористости, функцию распределения пор по радиусу проходного сечения, площадь поверхности открытых пор, а также оценить доступность открытых пор в облученном графите для выщелачивающих растворов. Исследованию пористости образцов реального облученного графита УГР и посвящена настоящая работа.

Результаты исследований пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок и определение ее параметров, влияющих на процесс выщелачивания радионуклидов из графитовых РАО. В ходе настоящей работы проведены исследования пористой структуры необлученного и облученного графита некоторых отечественных марок: блочный графит марки ГР-220 (используется на ПУГР); втулочный графит марки ГР-76 (используется на ПУГР); графит колец КТК марки ГР-93 (используется на РБМК).

Суммарную объемную долю пор (ν) определяли путем анализа и обработки восстановленных томографических изображений образцов, полученных на приборе SkyScan 1172. Для получения представительной картины исследованы образцы размером до 4 × 8 мм с пространственным разрешением 7.4 мкм/пиксель. Пористость оценивали по общему алгоритму, состоящему из следующих основных этапов: выделение границ образца, расчет по томографическим сечениям полного объема образца, проведение сегментации отдельных пор, затем расчет для каждого сечения соотношения полученных объемов. Данный подход детально описан в работе [21]. Характерные примеры анализа и обработки восстановленных томографических изображений образцов представлены на рис. 2, 3. Результаты определения объемной доли пор для исследованных образцов сведены в табл. 1.

Для ряда образцов определена доля объема открытых пор, доступных для насыщения в водной среде. Эксперименты проводили путем водной пропитки с использованием методики [22]. Образцы выдерживали в водной среде при нормальных условиях в течение 30 сут. Результаты сведены в табл. 2.

На рис. 4 представлена динамика изменения доли открытой пористости в условиях облучения в ПУГР втулочного графита марок ГР-76 и экспериментального графита, близкого по технологии получения графиту ГР-76, но с пропиткой пеком. Использованы результаты экспериментов и данные по истории облучения втулок.

Сопоставление результатов определения суммарной и открытой пористости двумя независимыми методами (рентгеновская томография и водная пропитка, табл. 1 и 2), показывает, что для облученного и необлученного графита марок ГР-220 и ГР-76 эти характеристики существенно не различаются, что указывает на незначительность доли закрытых пор. Некоторые расхождения в полученных значениях между этими аналитически-

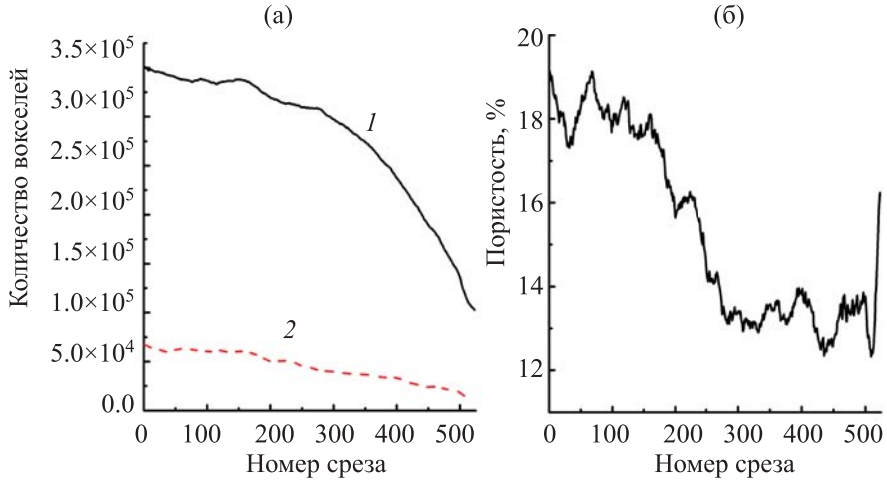

Рис. 3. Результат обработки томографических изображений сечений по толщине образца облученного графита марки ГР-220 и определение доли объема открытой пористости. а – зависимость объема материала (*1*) и пор (*2*) от номера томографического сечения; б – пористость в разных томографических срезах.

ми методами, вероятно, объясняются как разбросом свойств индивидуальных образцов, так и тем, что в использованной схеме томографического эксперимента теряется информация о порах диаметром менее 4–5 мкм. Следовательно, практически весь объем пор во всем объеме образцов графита, включая глубинные области, доступен для насыщения водными растворами. Таким образом, экспериментальные результаты настоящей работы подтверждают сформулированный в работе [17] вывод о том, что открытые поры в объеме графита представляет собой единый объем в виде развитой трехмерной сети каналов, сообщающихся между собой. Пропитка водой пористой структуры графитовых образцов по сути представляет собой процесс вытеснения воздуха и заполнения водой системы сообщающихся сосудов.

Облучение в реакторе (на примере образцов блочного и втулочного графита марок ГР-220 и ГР-76) в течение всего срока эксплуатации приводит к незначительному снижению объема пористости (табл. 1, 2, рис. 4). С учетом исходного разброса доли открытой пористости между индивидуальными образцами показано, что для блочного графита ГР-220 объем открытой пористости снижается на 15—25 отн% за весь период эксплуатации реактора, а для графита втулок (срок облучения ~9 лет) марки ГР-76 уменьшение составляет 5–15 отн%.

Расчет распределения открытых пор в зависимости от радиуса максимального проходного сечения из томографических данных более сложен и может быть проведен различными методами. В нашей работе использован алгоритм, состоящий из следующих основных шагов: 1) бинаризация объема пор/включений; 2) поиск отдельных пор/включений (среднее количество пор в одном сечении составило 5×10^3); 3) определение координат положения для каждой поры/включения и максимального радиуса вписанной в нее окружности.

Результаты поиска пор и определения их максимальных проходных сечений в одном из сечений образца представлены на рис. 5.

По результатам подобной обработки для всех сечений были получены гистограммы распределения пор по максимальным радиусам, а также их средние значения для всех четырех образцов (рис. 6).

После томографических исследований образцы изучали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на специализированном дифрактометре SAXSess. Измерения проведены в вакууме в квазиточечной геометрии с использованием монохроматического CuK_α-излучения, диапазон векторов рассеяния q от 0.25 до 27 нм$^{-1}$. Известно несколько работ по изучению отечественных ядерных графитов методом МУРР [23,

Таблица 1. Результаты определения объемной доли пор графита различных марок методом анализа и обработки восстановленных томографических изображений

Характеристики образцов (марка, облучение)	Объемная доля пор ν, %
ГР-220 (облученный)	15.338
ГР-220 (необлученный)	18.367
ГР-76 (облученный)	16.746
ГР-93 (необлученный)	16.102

Таблица 2. Результаты определения доли открытых пор графита различных марок методом водной пропитки

Характеристики образцов (марка, облучение, количество)	Доля открытых пор, доступных для водного насыщения, %
ГР-220 (необлученный), 10 образцов	18–22
ГР-220 (облученный), 1 образец	17.1[a]
ГР-76 (необлученный), 25 образцов	17–-23
ГР-76 (облученный), 5 образцов	15–20
Экспериментальный втулочный графит с пропиткой пеком (необлученный), 25 образцов	12–18
Экспериментальный втулочный графит с пропиткой пеком (облученный), 7 образцов	11–14

[a] Объемное содержание воды в объеме графитового керна (диаметр ~8 мм, длина ~57 мм), измерено после выдержки в воде при комнатной температуре в течение ~1,5 лет.

24]. В этих исследованиях весь сигнал МУРР был отнесен к рассеянию на порах, хотя существенный вклад могут давать и другие неоднородности структуры на наноуровне, например, дислокационные петли и кластеры точечных дефектов. На рис. 7 приведены кривые, полученные методом МУРР для изученных образцов. Для втулочного графита наблюдается довольно равномерный спад интенсивности рассеяния [11], при этом отсутствует четко выраженный прямолинейный участок на графике Гинье ($\lg I$–q^2), что свидетельствует о полидисперсности рассеивателей. Расчет распределения неоднородностей по размерам дает весьма широкий диапазон значений от ~10 до 40–60 нм, что близко к выводам работы [23]. Отметим, однако, что такой же интервал размеров характерен для вакансионных скоплений в различных видах облученного графита [24], и вполне вероятно, что эти дефекты дают значительный вклад в интенсивность МУРР.

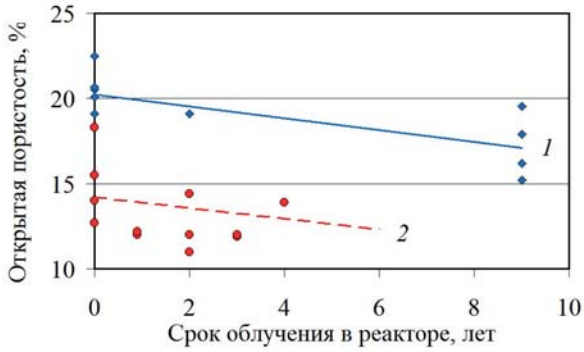

Рис. 4. Динамика изменения доли открытой пористости втулочного графита марки ГР-76 (*1*) и экспериментального втулочного графита (близкого по технологии получения графиту ГР-76, но с пропиткой пеком) (*2*) при облучении в ПУГР.

В случае блочного графита с осторожностью можно предположить существование так называемой иерархической системы рассеивателей, т.е. двух независимых типов неоднородностей. На это указывают слабые перегибы около q = 0.4 и 0.75 нм$^{-1}$. Если соотнести одну из этих подсистем с нанопорами (типичный случай для углеродных адсорбентов), то радиус гирации (инерции) этих пор составляет ~1.3 нм для блочного графита, 1.4 нм для исходного и 1.5 нм для облученного втулочного графита. Однако расчет объемной доли пор по данным малоуглового рассеяния является весьма неоднозначным [25]. Сравнение данных рентгеновской томографии и малоуглового рассеяния показывает, что изменения пористой структуры в процессе облучения изученных образцов достаточно малы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что такие показатели характеристик пористой структуры, как функция распределения пор по радиусам максимального проходного сечения и средний радиус максимального проходного сечения, не имеют существенных различий между образцами графита изученных марок. При этом облучение в реакторе (для ГР-220 – даже в течение всего срока эксплуатации) не приводит к статистически значимым изменениям данных параметров.

Если рассматривать пористую структуру графита как сеть сообщающихся между собой каналов с круглым поперечным сечением, то площадь их поверхности можно оценить по формуле

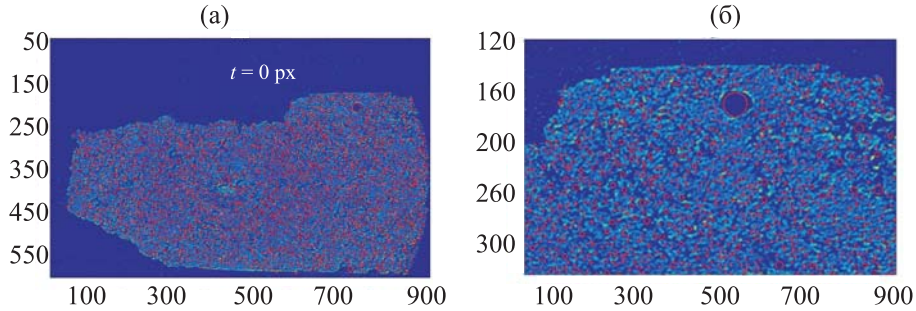

Рис. 5. Изображение одного из сечений образца облученного графита марки ГР-220 и максимальные проходные сечения пор: а – полное сечение образца, б – увеличенный фрагмент сечения образца.

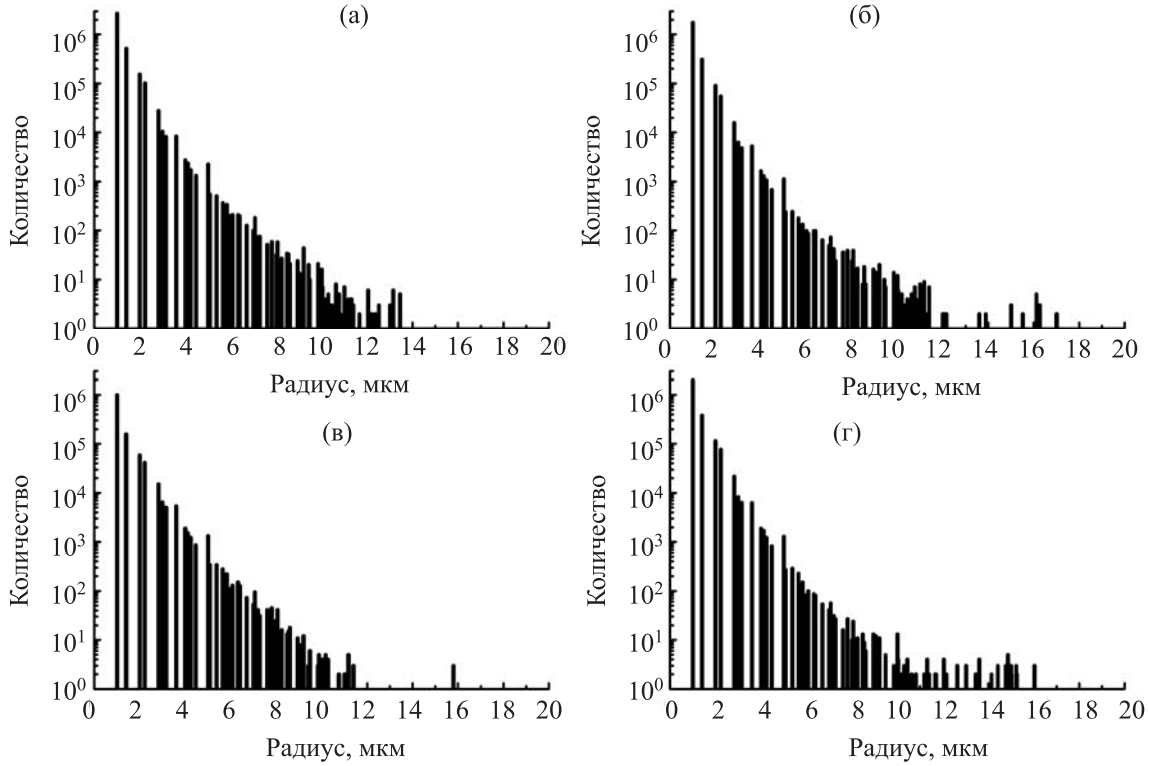

Рис. 6. Гистограммы распределения пор по радиусам максимального проходного сечения и результаты расчета среднего радиуса максимального проходного сечения. а – ГР-220 (блок) исходный, $R_{ср}$ = 8.90 мкм, б – ГР-220 облученный, $R_{ср}$ = 8.78 мкм, в – ГР-76 (втулка) исходный, $R_{ср}$ = 9.10 мкм, г – ГР-76 облученный, $R_{ср}$ = 8.91 мкм.

$$F_S = \frac{2\nu V}{r}, \qquad (4)$$

где ν – объемная доля открытых пор в графите; V – объем образца, см^3; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, см.

Согласно выражению (4), для исследованных марок графита при среднем радиусе пор $r \sim 9$ мкм (рис. 6), средней доле объема открытой пористости $\nu \sim 0.17$ и плотности ~1.7 г/см^3 удельная (на единицу массы) площадь поверхности открытых пор F_S составит ~225 см^2/г. Следует также отметить, что поперечное сечение пор имеет неправильную форму, а величина r является радиусом максимального проходного сечения круглой формы, вписанного в границы сечения реальной формы (рис. 5), поэтому реальная величина будет несколько больше. В занижение расчетной величины F_S также вносят вклад мелкие поры с размерами меньше разрешения томографического эксперимента. Для образцов с объемом ~1 см^3 (такие образцы облученного графита наиболее часто используются при испытаниях на выщелачивание) согласно выражению (4),

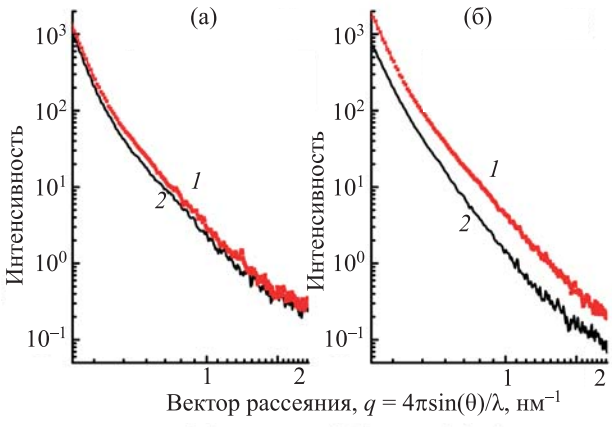

Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния изученных образцов. (а) ГР-220, (б) ГР-76. (*1*) Исходный, (*2*) облученный.

площадь поверхности открытых пор F_S составит ~380 см^2. При этом площадь поверхности образца составит (в зависимости от формы) $F_0 \approx 4.5$–6 см^2. Таким образом, площадь поверхности открытых пор F_S существенно (почти на 2 порядка) превышает площадь внешней поверхности образцов F_0. При увеличении объема образца (фрагмента графитовых РАО) отношение F_S/F_0 будет только расти.

В предположении, что весь объем открытых пор (или значительная его часть) в образце заполнен выщелачивающим раствором и $F_S >> F_0$, выражение (3) можно записать в виде:

$$R^i_{\mathrm{eff}\,n} = \frac{a^i_n}{A^i F_S t_n}. \quad (5)$$

Таким образом, эффективная скорость выщелачивания $R^i_{\mathrm{eff}\,n}$ будет определяться характеристиками пористой структуры (площадь поверхности открытых пор F_S), удельной активностью графита A^i и активностью a^i_n радионуклидов, вышедших в раствор в течение n-го периода выщелачивания t_n.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показало, что практически весь объем пор (включая глубинные области) как в исходном, так и в облученном графите исследованных марок является открытым и доступен для насыщения водой при водной выдержке. Прослеживается тенденция к незначительному снижению доли открытой пористости при эксплуатации в реакторе. С учетом исходной вариации данной величины снижение наблюдается не более чем на 25% для блочного графита ГР-220 и на 15% для втулочного графита ГР-76. Вероятным объяснением является распухание решетки графита из-за накопления радиационных дефектов. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых (~1 см^3) объемов графита существенно (более чем на 2 порядка) превышает площадь поверхности графитовых фрагментов. Данный факт определяет характер процесса выщелачивания основных объемно распределенных долгоживущих радионуклидов, как приближенный к «объемному». При этом вклад поверхности открытых пор в интенсивность процесса выщелачивания будет доминировать по сравнению с вкладом открытой поверхности фрагментов.

При определении параметров, характеризующих стойкость к выщелачиванию радионуклидов, необходимо учитывать развитую структурную пористость графита и объемный характер распределения радионуклидов, для чего введено понятие эффективной поверхности выщелачивания F_{eff} и эффективной скорости выщелачивания R_{eff}. Параметр R_{eff} в соответствии с предложенной моделью процесса определяет устойчивость материала (облученного графита) к выщелачиванию и не зависит от геометрических характеристик образца/фрагмента.

Следует отметить, что предложенная модель процесса выщелачивания радионуклидов из облученного графита справедлива после:

– окончания периода процесса заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) и, соответственно, стабилизации площади эффективной поверхности выщелачивания;

– стабилизации интенсивности массообмена выщелачивающего раствора в объеме пор с объемом над открытой поверхностью графитового фрагмента;

– наступления равновесия по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе их распространения по каналам пор к поверхности фрагмента.

Для проверки адекватности предложенной модели авторами проводятся серии экспериментов по длительному выщелачиванию радионуклидов на реальных образцах графитовых РАО различных марок и геометрии. Полученные результаты

будут предложены для использования в расчетах по оценке длительной динамики скорости выхода радионуклидов в процессе выщелачивания из графитовых РАО различных типов при возможных вариантах захоронения.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. Авторы признательны А.В. Бузмакову за помощь в обработке томографических данных.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования по выщелачиванию частично поддержаны Программой Президиума РАН № 14П. В части обработки томографических данных работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорофеев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Мартынов К.В., Линге И.И., Иванов А.Ю., Уткин С.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г.* // Радиоактивные отходы. 2019. № 2(7). С. 18. doi 10.25283/2587-9707-2019-2-18-30
2. IAEA TECDOC No. 1790 “Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a Coordinated Research Project.” Vienna: IAEA, 2016.
3. *Wickham A., Steinmetz H.-J., O’Sullivan P., Ojovan M.I.* // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 171. P. 34. doi 10.1016/j.jenvrad.2017.01.022
4. https://www.cambridge.org/core/journals/radiocarbon/issue/B16E687954999C131670CC8705D8A2B0
5. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А.* Радиоактивный реакторный графит. М.: МИФИ, 2015.
6. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Марков С.А., Шатров М.В.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 3(4). С. 69.
7. *Павлюк, А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. № 8. С. 328.
8. *Волкова А.Г., Захарова Е.В., Павлюк А.О., Ширяев А.А.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 477. doi 10.1134/S0033831118050143
9. *Волкова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И., Павлюк А.О., Ширяев А.А.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 558. doi 10.1134/S0134347518060141
10. *Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2017. № 4. С. 116. doi 10.26583/npe.2017.4.11
11. *Ширяев А.А., Волкова А.Г., Захарова Е.В., Никольский М.С., Аверин А.А., Долгополова Е.А., Япаскурт В.О.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 564. doi 10.1134/S0033831118060151
12. *Vukovic F., Leyssale J.-M., Aurel P., Marks N.A.* // Phys. Rev. Appl. 2018. Vol. 10, N 6. P. 064040. doi 10.1103/PhysRevApplied.10.064040
13. *Gurovich B.A., Prikhodko K.E.* // Radiat. Effects Defects Solids. 2001. Vol. 154, N 1. P. 39. doi 10.1080/10420150108214042
14. *Nicaise G.O., Poncet B.* // Kerntechnik. 2016. Bd 81, Hf. 5. S. 565. doi 10.3139/124.110732
15. *Виргильев Ю.С.* // ХТТ. 2000. № 2. С. 67.
16. *Виргильев Ю.С.* // ХТТ. 1973. № 5. С. 102.
17. Kane J.J., Carroll M., Windes W.E. // Int. Nuclear Graphite Specialists’ Meeting INGSM-17. IAEA, Sept. 4–8, 2016.
18. *Laudone G.M., Gribble C.M., Matthews G.P.* // Carbon. 2014. Vol. 73. P. 61.
19. ГОСТ 29114-91: Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.
20. ГОСТ 52126-2003: Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
21. *Shiryaev A.A., Kaminsky F.V., Ludwig W., Zolotov D.A., Buzmakov A.V., Titkov S.V.* // Геохимия (Geochem. Int.). 2019. Т. 57(9). P. 1015. doi 10.1134/S0016702919090106
22. ГОСТ 18898-89: Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости.
23. *Виргильев Ю.С., Куроленкин Е.И., Шуршакова Т.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 752.
24. *Shtrombakh Ya.I., Gurovic B.A., Platonov P.A., Alekseev V.M.* // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 225. P. 273. doi 10.1016/0022-3115(95)00060-7
25. *Shiryaev A.A., Voloshchuk A.M., Volkov B.B., Averin A.A., Artamonova S.D.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 848. P. 012009. doi 10.1088/1742-6596/848/1/012009.