

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ ^{14}C И ^{36}Cl ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА

© 2021 г. А. О. Павлюк^а, С. Г. Котляревский^а, Р. И. Кан^а, А. Г. Волкова^{б,*}, Е. В. Захарова^б

^а Опытнo-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов,
636000, Северск Томской обл., Автодорога 13, зд.179А

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: anna.agv@yandex.ru

Получена 16.12.2019, после доработки 09.09.2020, принята к публикации 15.09.2020

Работа посвящена анализу выхода из облученного графита долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl , которые являются ключевыми при оценке вариантов захоронения облученного графита (приповерхностное, заглубленное или глубинное). В качестве материала для исследований использован облученный графит ПУГР и РБМК-1000. Отмечено, что особенностью графита, отличающей его от других типов РАО, является его развитая пористая структура, что приводит к увеличению эффективной площади поверхности контакта с выщелачивающей средой по сравнению с монолитными материалами. С учетом влияния этих факторов предложено и экспериментально обосновано описание механизма процесса выщелачивания. Предложены также параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов). Предложенные параметры и алгоритм их определения рекомендованы авторами для использования в прогнозных расчетах выхода радионуклидов из графита условиях длительного хранения/захоронения.

Ключевые слова: облученный графит, пористая структура, долгоживущие радионуклиды, выщелачивание радионуклидов, радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S0033831121020088

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в РФ накоплено ~60 тыс. тонн облученного графита. Рассматриваются различные подходы обращения с графитовыми РАО [1].

Радиоактивные отходы в виде облученного графита [2–6] представляют собой:

- графитовые блоки кладок реакторов;
- сменные графитовые детали (втулки, кольца, вытеснители);
- графитовые РАО (фрагменты, крошка и др.) образовавшиеся в процессе обработки деталей графитовых кладок при технологических операциях.

Степень потенциальной опасности основной массы графитовых РАО (~95%) определяется на-

личием преимущественно долгоживущих радионуклидов (ДЖН) ^{14}C и ^{36}Cl [1].

Результаты исследований [4,6] накопления и распределения радионуклидов в облученном графите показывают, что за время эксплуатации реактора в графите формируется сложная картина загрязнения радионуклидами. 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.).

Для обоснования любого из подходов необходимо выполнение прогнозных оценок безопасности

их временного хранения или захоронения. Ключевыми исходными данными для прогнозных оценок радиологической опасности захоронения разных типов графитовых отходов будут являться:

- величина удельной активности долгоживущих нуклидов;
- параметры, характеризующие процесс выщелачивания ДЖН из графитовых РАО.

Целью данной работы является исследование процессов выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита в зависимости от марки графита, типа деталей, формы и размера образцов и определение показателей, характеризующих процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в условиях захоронения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ влияния пористой структуры облученного графита на процесс выщелачивания основных долгоживущих радионуклидов из графитовых РАО. Традиционно применяемые для определения скорости выщелачивания в РФ ГОСТы [7, 8] разработаны для отвержденных РАО. В их основу положены следующие основные принципы:

- исследуемый материал является однородным, монолитным и взаимодействует с выщелачивающим раствором только на поверхности образца;
- конечным результатом в соответствии с данными ГОСТ является определение скорости выщелачивания от времени, при этом в расчетах учитывается площадь открытой поверхности монолитного образца (выражение 1).

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

где R_n^i – скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента, г/см²·сут.; a_n^i – активность i -ого радионуклида, вышедшего в раствор в течение n -ого периода выщелачивания, Бк; A^i – удельная активность i -ого радионуклида в графите, Бк/г; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца или фрагмента, см²; t_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания, сутки.

В ходе работы [9] предложена модель описания процесса выщелачивания из облученного графита

та основных долгоживущих радионуклидов (^{14}C и ^{36}Cl), учитывающая особенности структуры графита (а именно – развитой системы открытых пор), а также особенности образования, фиксации и распределения ^{14}C и ^{36}Cl в структуре графита. Согласно предложенной модели, механизм процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита можно описать следующим образом. По окончании периода процесса заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры и т.п.) величина площади эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора стабилизируется. Также приходит в равновесие интенсивность процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности образца. Далее динамика процесса выщелачивания начинает носить монотонный характер с тенденцией медленного снижения интенсивности, величина которой будет определяться:

- прочностью фиксации радионуклидов (их физико-химических форм) в приповерхностных слоях по всей площади эффективной поверхности контакта с контактным раствором;
- задержкой по времени, связанной с транспортом радионуклидов по порам из глубинных областей образца к его поверхности.

После установления стабильного характера процесса выщелачивания площадь эффективной поверхности выщелачивания определяется выражением 2.

$$F_{\text{эф}} = F_0 + F_S, \quad (2)$$

где $F_{\text{эф}}$ – площадь эффективной поверхности выщелачивания образца, см²; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца, см²; F_S – площадь поверхности доступная для контакта раствора (открытые поры, межкристаллитные пространства и т.п.), см².

Соответственно, после установления стабильного характера процесса выщелачивания, параметром, характеризующим устойчивость графитовых РАО, будет являться скорость выщелачивания ДЖН, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания (эффективная скорость выщелачивания – $R_{\text{эф}}$). Величина $R_{\text{эф}}$ определяется выражением 3:

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

где $R_{\text{eff}n}^i$ – скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания, г/см² сут.

В ходе исследований пористой структуры графита отечественных марок (ГР-76, ГР-220, ГР-280) [9] определено, что практически весь объем открытой пористости в графите (как в исходном, так и в облученном) исследованных марок доступен для насыщения водой при водной выдержке. Прослеживается тенденция к незначительному снижению доли открытой пористости при эксплуатации в реакторе. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых 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 открытых пор в интенсивность процесса выщелачивания будет доминировать по сравнению с вкладом внешней поверхности фрагментов.

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

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i F_S t_n} \quad (4)$$

В случае если поры, доступные для заполнения раствором, заполнены выщелачивающим раствором в объеме образца, параметр R_{eff} не будет зависеть от его геометрии и будет определять реальную устойчивость к выщелачиванию содержащихся в облученном графите ¹⁴C и ³⁶Cl, с учетом:

- особенностей пространственного распределения радионуклидов в структуре графита;
- прочности фиксации радионуклидов (их соединений) в графите и их способности образовывать водорастворимые формы.

Если рассматривать пористую структуру графита как сеть сообщающихся между собой каналов с

круглым поперечным сечением, то площадь их поверхности можно оценить, используя выражение:

$$F_S = \frac{2\nu V}{r}, \quad (4.1)$$

где ν – объемная доля открытых пор в графите; V – объем образца, см³; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, см.

В случае если поры, доступные для заполнения раствором, в равной степени заполнены раствором по всему объему образца, выражение (4) можно записать в виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i k V t_n} = \frac{a_n^i \rho}{A^i k m t_n}, \quad (5)$$

где ρ – плотность графита, г/см³; m – масса образца. Используя выражение (4.1), коэффициент k представляется в виде:

$$k = \frac{2\nu}{r}, \quad (5.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от объемной доли пор и функции распределения по диаметру (или среднего диаметра) доступных для контактного раствора пор, см⁻¹; ν – объемная доля открытых пор в графите; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, см.

Выражение (5) можно также записать в следующем виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \gamma_n^i \frac{\rho}{k} = \gamma_n^i \frac{\rho r}{2\nu}, \quad (6)$$

где величина γ_n^i определяется выражением:

$$\gamma_n^i = \frac{a_n^i}{A^i m t_n} = \frac{a_n^i}{A^i \rho V t_n}, \quad (7)$$

Физический смысл величины γ_n^i – доля i -ого радионуклида, выходящего из материала образца в единицу времени в течение n -ого периода выщелачивания, сут⁻¹. Или 100 γ_n^i , %/сут.

Необходимо отметить, что выражения (4)–(6) справедливы, если соблюдаются условия: процесс заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т. п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора в объеме пор и внешнем

Таблица 1. Характеристики образцов облученного графита ГР-76 для испытаний на выщелачивание

Тип образца	Тип детали, марка графита	Форма и размеры образцов	Срок облучения	Удельная активность ^{14}C , Бк/г	Удельная активность ^{36}Cl , Бк/г
Тип 1	Графитовые втулки. ГР-76	Цилиндрическая форма: $d \sim 8$ мм, $h \sim 10$ мм, $V/F_0 \sim 0.14$	2.5 года	1.35×10^5	63
Тип 2, 3	Графитовая втулка. ГР-76	Фрагменты графитовой втулки: $d_{\text{внеш}} \sim 86$ мм, $d_{\text{внутр}} \sim 46$ мм. Тип 1: $h \sim 60$ мм, $V/F_0 \sim 0.62$. Тип 2: $h \sim 109.5$ мм, $V/F_0 \sim 0.72$.	2.5 года	$1.31 \times 10^{5*}$	83*

* Среднее значение по объему графитовой втулки для образцов типов 2 и 3.

объеме выщелачивающей среды стабилизировались; $F_S \gg F_0$; при заполнении пор раствором по всему объему образца, значение k будет являться постоянным в объеме образца (фрагмента) и не зависеть от расстояния до границы контакта «образец-раствор»; имеет место равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности фрагмента.

Анализируя выражения (6) и (7) можно отметить, что $R_{\text{эфф}}^i$ прямо пропорционально γ_n^i , причем коэффициент пропорциональности ρ/k [выражение (6)] определяется исключительно свойствами графита и не зависит от геометрических параметров образца. Следовательно, параметр γ_n^i , также как и $R_{\text{эфф}}^i$, не зависит от геометрии образца и характеризует исследуемый материал по устойчивости к выщелачиванию ^{14}C и ^{36}Cl .



Рис. 1. Образцы облученного марки графита ГР-76 для испытаний на выщелачивание: тип 1 (слева), типы 2 и 3 (справа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований процесса выхода долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl из облученного графита в процессе выщелачивания. Для проверки применимости предложенной в работе [9] модели описания механизма процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl были проведены три серии экспериментов. В первой серии продолжительностью 1.5 года использованы образцы облученных однотипных графитовых деталей ПУГР с одинаковой длительностью и параметрами (поток нейтронов и температура) облучения в реакторе, но имеющие существенные различия по геометрическим характеристикам. А именно: один образец объемом в пределах 1 см^3 и два образца графитовых деталей объемом до 450 см^3 (табл. 1, рис. 1).

Испытания проводились путем выдержки образцов в контактной жидкости (дистиллированная вода) при температуре $22\text{--}25^\circ\text{C}$. В процессе выдержки периодически заменяли раствор и отбирали пробы контактной жидкости для определения содержания ^{14}C и ^{36}Cl . Результаты анализов использовали для определения R_n^i (выражение 1), γ_n^i [выражение (7)].

На рис. 2, 3 показан участок кривой зависимости изменения параметров выщелачивания R_n^i и γ_n^i в период после стабилизации процесса ($t > 50$ сут.).

Необходимо подчеркнуть (см. табл. 1), что испытанные образцы изготовлены из графита одной марки и находились в одинаковых условиях эксплуата-

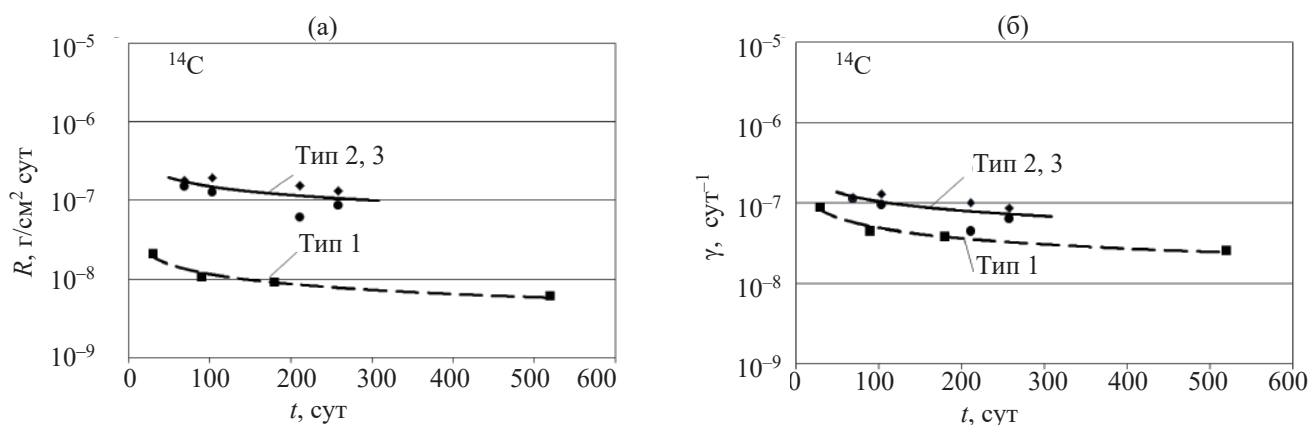


Рис. 2. Изменение показателей процесса выщелачивания ^{14}C из облученного графита ГР-76 во времени для образцов типов 1, 2 и 3: скорость выщелачивания i -ого радионуклида, R_n^i (а); доля выщелоченного i -ого радионуклида, γ_n^i (б).

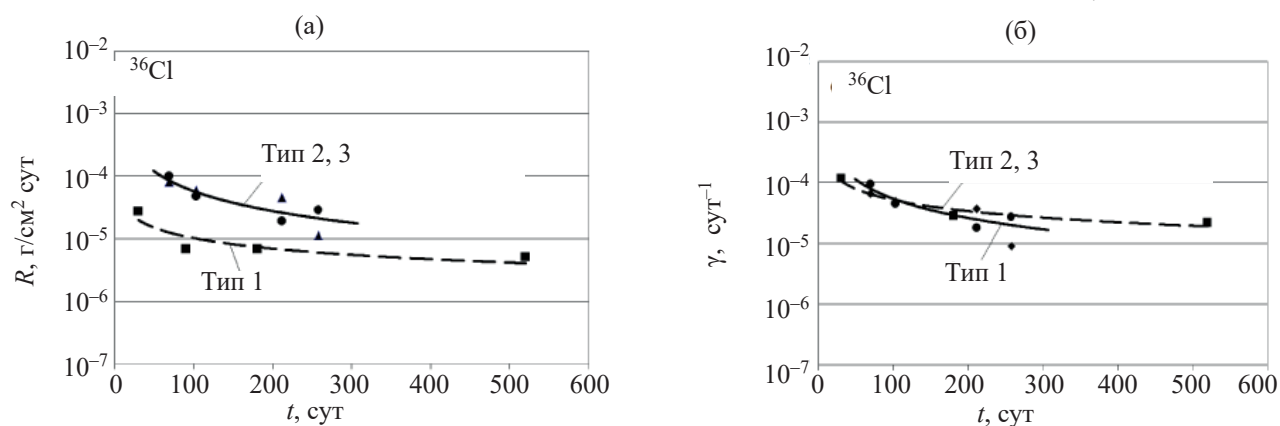


Рис. 3. Изменение показателей процесса выщелачивания ^{36}Cl из облученного графита ГР-76 во времени для образцов типов 1, 2 и 3: скорость выщелачивания i -ого радионуклида, R_n^i (а); доля выщелоченного i -ого радионуклида, γ_n^i (б).

ции в реакторе и практически не различаются между собой по содержанию ^{14}C и ^{36}Cl . Таким образом, если бы процесс выхода радионуклидов в воду был обусловлен только выщелачиванием с поверхности образца и площадь выщелачивания определялась площадью поверхности образца, то все кривые изменения $R_n^i(t)$ должны были бы совпасть. При этом доля выщелачиваемых в единицу времени ^{14}C и ^{36}Cl и кривая динамики изменения $\gamma_n^i(t)$ для крупных фрагментов (типы 2 и 3) была бы существенно ниже, чем $\gamma_n^i(t)$ для малых образцов (тип 1) за счет большей величины отношения V/F_0 (тип 2 – 0.62 см, тип 3 – 0.72 см, по сравнению с типом 1 – 0.14 см).

Однако, результаты испытаний показывают (рис. 2, 3), что, при практически одинаковых характеристиках (длительность, температура облучения, удельная активность) образцов, кривые динамики параметра $R_n^i(t)$ ^{14}C и ^{36}Cl для образцов типов 2 и 3

(крупные фрагменты втулки) выше практически на порядок по ^{14}C и в 5–7 раз по ^{36}Cl по сравнению с $R_n^i(t)$ для образцов типа 1 (малые образцы). Для образцов типов 2 и 3, не смотря на различие по длине в ~ 2 раза кривые $R_n^i(t)$ практически совпадают, поскольку для типов 2 и 3 величины отношения V/F_0 близки по значению. При этом значения γ_n^i и кривые $\gamma_n^i(t)$ практически совпадают для крупных фрагментов (типов 2 и 3) и мелких образцов (тип 1) как по ^{14}C , так и по ^{36}Cl . Таким образом, геометрическая форма и размеры исследованных образцов практически не влияют на показатель стойкости материала к выщелачиванию γ_n^i , что возможно, если материал исследованных образцов одинаковый, причем процесс выщелачивания имеет объемный, а не поверхностный характер.

Для графита такой характер выщелачивания обеспечивается развитой системой пор, доступных

для выщелачивания в объеме образца при площади выщелачивания поверхности пор существенно выше, чем геометрическая площадь поверхности образца. Поскольку сеть пористой структуры является совокупностью сообщающихся между собой каналов [9], то от размеров образца будет зависеть только время насыщения пор и время задержки выхода радионуклидов в раствор, определяемое скоростью массообмена выщелачивающего раствора.

Во второй серии экспериментов определяли выщелачивание ^{14}C и ^{36}Cl из образцов двух марок графита с различной историей облучения: два образца из графитовой втулки – марка ГР-76, время облучения 2.5 года; два образца из графитового блока – марка ГР-220, время облучения 34 года. Испытания проводили путем выдержки образцов в дистиллированной воде в течение 1.5 лет. В процессе выдержки проводилась периодическая замена и отбор проб контактной жидкости для определения содержания ^{14}C и ^{36}Cl .

Для оценки устойчивости к выщелачиванию определялся тот же показатель $R_n^i(t)$, что и в предыдущем эксперименте. Связь $R_n^i(t)$ и $\gamma_n^i(t)$ определяется выражением (8):

$$R_n^i = \gamma_n^i \frac{m}{F_0} = \gamma_n^i \rho \frac{V}{F_0}, \quad (8)$$

Поскольку геометрия образцов идентична, то в случае одинаковой стойкости к выщелачиванию для обоих типов образцов, величина R_n^i должна быть одинаковой.

Однако, результаты показали существенное различие испытанных материалов по стойкости к выщелачиванию данных изотопов (рис. 4). В силу идентичности геометрии такие же различия между кривыми динамики выщелачивания для графита обеих марок характеризуют и динамику параметра $\gamma_n^i(t)$, поскольку в данном случае для каждой из марок графита по каждому из изотопов справедливо $R_n^i/\gamma_n^i = \text{const}$ (следует из выражения 8).

Очевиден общий характер зависимостей выщелачивания для ^{14}C и ^{36}Cl . В начальный период ($t < 50\text{--}150$ сут.) взаимодействия в контактном растворе наблюдается резкий спад скорости выщелачивания (в $10^2\text{--}10^3$ раз).

В дальнейшем, тенденция к снижению интенсивности выщелачивания сохраняется, но темп ее

существенно замедляется. Это можно объяснить тем, что в течение начального периода выдержки процесс заполнения контактными растворами всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания стабилизировалась, наступило равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе дрейфа по каналам пор к поверхности фрагмента. В дальнейшем интенсивность процесса определяется:

- прочностью фиксации радионуклидов (их физико-химических форм) в приповерхностных слоях по всей площади эффективной поверхности контакта с раствором;
- скоростью массообмена контактного раствора, находящегося в структурных полостях в объеме графита с раствором над поверхностью образца.

Результаты экспериментов (рис. 4) показывают различие по интенсивности выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl между втулочным (ГР-76) и блочным (ГР-220) графитом. По отношению к обоим радионуклидам наиболее стоек к выщелачиванию графит ГР-220. Параметр скорости выщелачивания ниже по сравнению с ГР-76 в $\sim 10\text{--}15$ раз по ^{14}C и в $\sim 3\text{--}5$ раз по ^{36}Cl . Данный факт невозможно объяснить различием в эффективной поверхности выщелачивания, определяемой, преимущественно, площадью поверхности открытых пор. Согласно данным, полученным при исследованиях характеристик пористости данных марок графита (в том числе облученного) [9], доли объема открытых пор для данных марок облученного графита могут различаться на величину в пределах 20%, а средние радиусы проходного сечения пор практически не имеют статистически значимых отличий).

Наиболее вероятно, вышеуказанные различия (рис. 4) объясняются:

- различиями прочности фиксации радионуклидов во втулочном и блочном графите, определяемыми различиями по температуре облучения;
- особенностями, связанными с механизмами образования, фиксации и пространственного распределения в графите указанных нуклидов [10–16].

Таблица 2. Характеристики образцов облученного графита в виде графитовой крошки для испытаний на выщелачивание

Тип образца	Тип детали, марка графита	Вид, масса образца, г	Длительность и температура облучения	Удельная активность ^{14}C , Бк/г	Удельная активность ^{36}Cl , Бк/г
Тип 4	Графитовые блоки ЛАЭС. Марка ГР-280.	Навески измельченного графита, 0,95 г	(40 лет, 300–700°C)*	7×10^5	5×10^2

* Приведен диапазон температуры всего объема блоков графитовой кладки РБМК в области активной зоны, длительность облучения принята равной сроку эксплуатации реактора до момента затаривания контейнера.

Температура облучения блоков, из которых были отобраны образцы, превышала температуру облучения втулок на 200–300°C. Благодаря более высокой температуре облучения, в блочном графите порог энергии связи (и, соответственно, прочность фиксации в графите) радионуклида ^{14}C (или его соединений), образующегося из продувочного азота и фиксируемого в приповерхностных слоях пористой структуры, более высокий, чем во втулочном. Это предположение также в некоторой степени объясняет факт отсутствия пропорциональности между ^{14}C и ^{36}Cl по скорости выщелачивания для втулочного и блочного графита. Различие составляет ~10–15 раз по ^{14}C , а по ^{36}Cl ~3–5 раз. Более низкие различия по скорости выщелачивания ^{36}Cl объясняются тем, что, ^{36}Cl образуется из атомов ^{35}Cl , содержащихся в локальных структурных образованиях графита изначально, а не фиксируется в структуре графита по всей площади поверхности открытых пор в ходе эксплуатации реактора (что характерно для существенной доли ^{14}C). При этом накопление,

распределение и фиксация в графите ^{36}Cl в большей степени определяется:

- либо исходным распределением примесных материнских атомов в виде локальных образований, сформировавшихся при технологическом процессе производства графитовых блоков;
- либо протеканием каких-либо более сложных процессов, способствующих формированию локальных областей скопления атомов ^{36}Cl в процессе эксплуатации реактора.

Еще одна возможная причина, по которой могут наблюдаться различия по скорости выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl между данными марками графита, заключается в том, что при более низких температурах облучения данные радионуклиды могут находиться в физико-химических формах, которые наиболее интенсивно образуют водорастворимые формы при контакте с водной средой. При более высоких температурах облучения данные формы могут не образовываться, разлагаться или переходить в более стойкие формы.

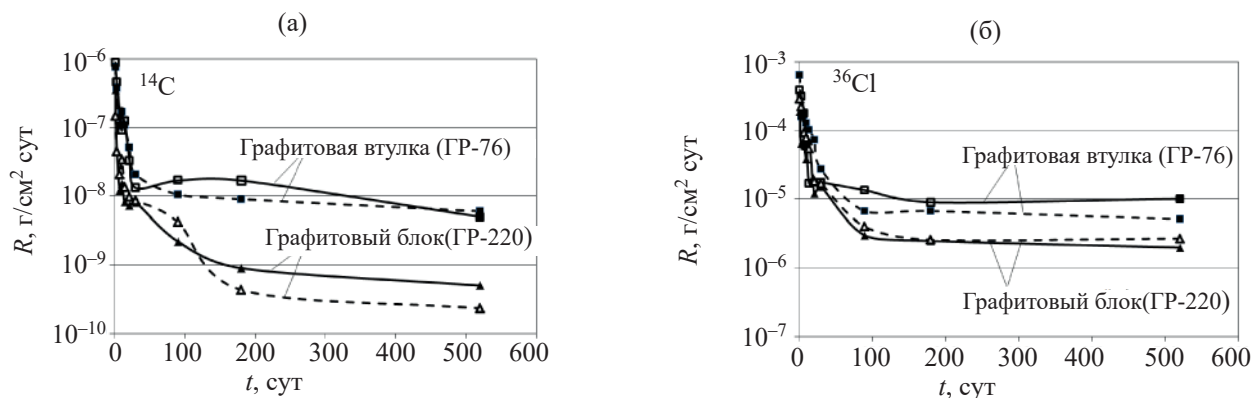


Рис. 4. Динамика скорости выщелачивания ^{14}C (а) и ^{36}Cl (б) из идентичных по геометрии образцов графитовой втулки (2 образца) и графитового блока (2 образца), изготовленных из разных марок графита (ГР-76 и ГР-220).

Таблица 3. Значения доли ^{14}C и ^{36}Cl , выходящего из материала образца в единицу времени (γ) и эффективной скорости их выщелачивания R_{eff} на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода)

№ п/п	Марка графита	$\gamma(^{14}\text{C}), \text{сут}^{-1}$	$\gamma(^{36}\text{Cl}), \text{сут}^{-1}$	$R_{\text{eff}}(^{14}\text{C}), \text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$	$R_{\text{eff}}(^{36}\text{Cl}), \text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$
1	ГР-76	2×10^{-8}	3×10^{-5}	1.7×10^{-10}	2.6×10^{-7}
2	ГР-220	2×10^{-9}	9×10^{-6}	1.7×10^{-11}	7.8×10^{-8}
3	ГР-280	4×10^{-9}	5×10^{-6}	$3.5 \times 10^{-11*}$	$4.4 \times 10^{-8*}$

* характеристики пористости для облученного графита ГР-280 приняты такие же, как и для облученного графита ГР-220.

В третьей серии экспериментов были также проведены опыты по выщелачиванию ^{14}C и ^{36}Cl из графитовых РАО, находящихся в виде графитовой крошки (марка графита ГР-280), отобранной из контейнера, размещенного на площадке Ленинградской АЭС. Такой вид отходов образуется на энергоблоках с реакторами типа РБМК-1000, в связи с использованием механической обработки графитовых блоков при проведении работ по продлению срока эксплуатации графитовых кладок. Графитовая крошка, наиболее вероятно, представляет собой смесь материала из разных графитовых блоков, состав сформирован многократным перемешиванием, происходившем на этапах резки, удаления крошки из кладки, транспортировки, затаривания в контейнер.

Испытания по выщелачиванию образцов проведены с двумя образцами графитовых РАО, находящихся в виде крошки, массой по 0.95 г (табл. 2).

В связи с неопределенностью оценки площади эффективной поверхности выщелачивания, в ходе испытаний определялась динамика доли выщелачивания радионуклида в единицу времени $\gamma_n^i(t)$ [выражение (7)]. На рис. 5 показана зависимость изменения параметра выщелачивания γ_n^i ^{14}C и ^{36}Cl во времени для образцов блочного графита измельченного (ГР-280 ЛАЭС) и, для сравнения, для цельных образцов блочного графита (ГР-220).

Различия между кривыми зависимости $\gamma_n^i(t)$ (рис. 5) незначительны между образцами данных марок, что характерно как для ^{14}C , так и ^{36}Cl . Образцы графита исследованных марок близки по технологии получения, структурным характеристикам и физико-механическим свойствам, изотопному составу и удельной активности, а также условиям и длительности облучения. Тем не менее, для измельченного графита суммарная площадь поверхности частиц должна быть существенно

выше, чем площадь поверхности ненарушенного образца при условии сопоставимых значений масс (как в случае проведенного эксперимента ~ 0.95 и ~ 0.85 г, соответственно).

В данном случае незначительные различия по величине значения $\gamma_n^i(t)$ для цельных и измельченных образцов, могут объясняться тем, что в случае измельчения графита (до размеров частиц, характерных для режимов механической обработки применяемым на ЛАЭС оборудованием) условие $F_S \gg F_0$ также остается справедливым. Только в этом случае дробление графитовых РАО (рис. 5), не приводит к существенному изменению эффективной поверхности выщелачивания и, соответственно, $R_{\text{eff}}^i(t)$ и $\gamma_n^i(t)$.

Таким образом, наиболее вероятно, что в данном случае условие $F_S \gg F_0$ соблюдается даже в случае дробления графита. Кроме того, дробление приводит к разрушению материала преимущественно по поверхностям (границам) структурных полостей (поры, границы кристаллитов), которые в ненарушенном образце были также доступны для контакта с раствором, как и в дробленном.

Рекомендации по выполнению прогнозных оценок выхода долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl за счет процессов выщелачивания при захоронении графитовых РАО. Резюмируя совокупность результатов исследования пористой структуры графитовых образцов отечественных марок [9] и результатов настоящих исследований по определению стойкости к выщелачиванию радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl (рис. 2–5) можно в явном виде оценить эффективную скорость их выщелачивания R_{eff}^i [выражение (6)]. Результаты оценки данного параметра на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода) представлены в табл. 3.

Таблица 4. Значения скорости выщелачивания R ^{14}C и ^{36}Cl (нормированные на единицу площади поверхности графитовых фрагментов) на момент после периода выдержки ~ 1.5 года в выщелачивающей среде (дистиллированная вода) для малых образцов графита ГР-76 и ГР-220 и значения R , пересчитанные на геометрию «графитовая втулка» и «графитовый блок»

№ п/п	Марка графита	Геометрия «малый образец» ($\sim 1 \text{ см}^3$)		Геометрия реальной графитовой детали	
		$R(^{14}\text{C}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{36}\text{Cl}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{14}\text{C}),$ г/см $^2 \cdot$ сут	$R(^{36}\text{Cl}),$ г/см $^2 \cdot$ сут
1	ГР-76 (втулка)	6×10^{-9}	8×10^{-6}	2.7×10^{-8}	3.6×10^{-5}
2	ГР-220 (блок)	6×10^{-10}	3×10^{-6}	9×10^{-9}	4.5×10^{-5}

В случае цельных фрагментов графитовых кладок (блоки, втулки и т.п.) для практического применения при расчетах миграции ^{14}C и ^{36}Cl можно также использовать и «классический» параметр скорости выщелачивания, нормированной на единицу площади поверхности – R (выражение 1). Но в данном случае следует учитывать, что использование в расчетах значений R , полученных на малых образцах ($\sim 1 \text{ см}^3$), для реальных крупных фрагментов РАО (блоки, втулки) будет некорректно. В данном случае необходим пересчет с учетом геометрии реальных фрагментов (выражение 8). В табл. 4 приведены значения R , полученные экспериментально на малых образцах (рис. 4) для графита ГР-76 и ГР-220 и значения R , пересчитанные на геометрию «графитовая втулка» и «графитовый блок» (в качестве примера выбрана геометрия графитовых деталей ПУГР).

С практической точки зрения, использование параметра доли ^{14}C и ^{36}Cl , выходящего из материала графитовых РАО в единицу времени (γ), при прогнозных оценках миграции радионуклидов в качестве параметра, характеризующего скорость выщелачивания, предпочтительнее, поскольку позволяет (в отличие от использования параметра эффективной скорости выщелачивания – R_{eff}) не проводить трудоемких исследований пористой структуры образцов графита (объемная доля пор, функция распределения пор по диаметру) в ходе испытаний на выщелачивание. При этом использование γ , наиболее удобно для оценки динамики выхода радионуклида в процессе выщелачивания при проведении прогнозных расчетов миграции радионуклидов в процессе обоснования захоронения любых масс графитовых РАО, независимо от геометрической конфигурации их фрагментов (в

отличие от использования «классического» параметра скорости выщелачивания, нормированной на единицу площади поверхности – R).

В данном случае интенсивность выхода радионуклида из всей массы захораниваемых графитовых РАО (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) будет определяться выражением:

$$a_{\Sigma}^i(t) = \gamma^i(t) M A^i = \gamma^i(t) A_{\Sigma}^i, \quad (9)$$

где $a_{\Sigma}^i(t)$ – активность i -ого радионуклида, выходящего при выщелачивании в единицу времени из всей массы графита (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) в момент времени t ; Бк/сут; $\gamma^i(t)$ – доля i -ого радионуклида, выходящего при выщелачивании радионуклида в единицу времени из всей массы графита (или массы, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой) в момент времени t , сут $^{-1}$; A^i – средняя удельная активность i -ого радионуклида в графите, Бк/г; M – суммарная мас-

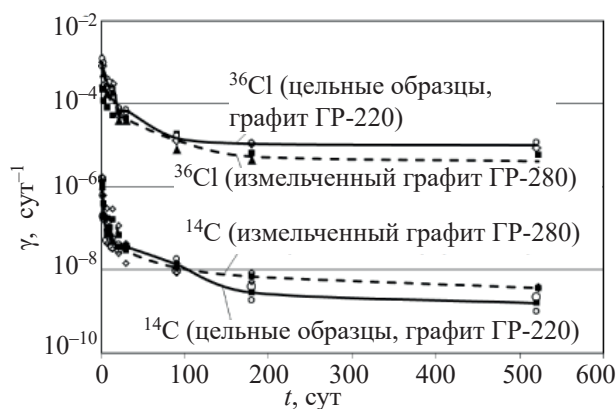


Рис. 5. Зависимость изменения параметра выщелачивания γ_n^i ^{14}C и ^{36}Cl из образцов облученного блочного графита.

са захораниваемых графитовых РАО (или масса, находящаяся до уровня заполнения выщелачивающей средой), г; A_{Σ}^i – суммарная активность i -ого радионуклида во всей массе захораниваемых графитовых РАО (или массе, находящейся до уровня заполнения выщелачивающей средой), Бк.

Следует подчеркнуть, что выражение (9) справедливо в период после стабилизации процесса выщелачивания, то есть:

– процесс заполнения выщелачивающей средой всех доступных полостей в структуре графита всей массы (или до определенного уровня) графитовых РАО (пространство между отдельными фрагментами, поры, межкристаллитные пространства и т.п.) прекратился, тем самым величина площади эффективной поверхности выщелачивания стабилизировалась;

– имеет место равновесие по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе их дрейфа по направлению к границе внешней поверхности зоны размещения графитовых РАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные особенности графитовых РАО и условия эксплуатации УГР в значительной степени определяют прочность фиксации и эффективную площадь возможного контакта с выщелачивающей средой присутствующих в облученном графите мобильных долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl .

В ходе исследований определено, что практически весь объем открытой пористости в графите исследованных марок доступен для насыщения водой при выдержке. При этом открытые поры во всем объеме графита представляет собой развитую трехмерную сеть сообщающихся между собой каналов. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых объемов графита существенно (более чем на 2 порядка) превышает площадь поверхности графитовых фрагментов. Данные особенности определяют характер процесса выщелачивания основных объемно распределенных долгоживущих радионуклидов, как приближенный к «объемному». С учетом влияния этих факторов предложено описание механизма процесса выщелачивания.

Предложены также параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов). А именно: γ_n^i – доля i -ого радионуклида, выходящего из материала образца в единицу времени в течение n -ого периода выщелачивания, сут $^{-1}$; $R_{\text{эфф}n}^i$ – эффективная скорость выщелачивания i -ого радионуклида в течение n -ого периода выщелачивания (скорость выщелачивания, отнесенная к эффективной (учитывающей площадь поверхности открытых пор) поверхности выщелачивания), г/см 2 ·сут.

Данные параметры можно рекомендовать для использования при выполнении прогнозных расчетов длительной динамики выхода радионуклидов в процессе выщелачивания из графитовых РАО различных типов в различном количестве в условиях любого проектируемого варианта длительного хранения/захоронения.

Результаты экспериментальных исследований на образцах реального облученного графита кладоуран-графитовых реакторов свидетельствуют в пользу корректности предложенного описания механизма процесса выщелачивания радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl и введения данных параметров. В ходе экспериментальных исследований определены основные параметры, характеризующие стойкость к выщелачиванию и динамику процесса выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в течение периода до 1.5 лет для основных марок графита, используемых в РФ. Показано влияние геометрического фактора, связанное с объемным характером процесса выщелачивания, обусловленным пористой структурой графита. Экспериментально определены различия по стойкости к выщелачиванию данных радионуклидов для графитовых деталей, облучавшихся в различных условиях. Причина данных различий, наиболее вероятно, связана с температурой облучения, обуславливающей особенности фиксации изотопов ^{14}C и ^{36}Cl и их форм в графите при облучении.

Необходимо также отметить, что на практике при прогнозных оценках миграции ^{14}C и ^{36}Cl для графитовых РАО в форме цельных изделий (блоки, втулки и т.п.) или их фрагментов возможно также использование и «традиционного» параметра скорости выщелачивания R [выражение (1)], нормированной на единицу площади поверхности гра-

фитового фрагмента. При этом следует учитывать, что данный параметр в силу «объемного» характера процесса выщелачивания зависит от геометрии конкретного графитового фрагмента (изделия) и при его определении для геометрии реальных графитовых РАО необходимо проводить пересчет значений R , полученных для образцов, испытываемых на выщелачивание [выражение (8)].

С практической точки зрения при прогнозных оценках миграции ^{14}C и ^{36}Cl для графитовых РАО, находящихся в любой форме (цельные фрагменты, изделия, графитовая крошка) более рационально использование γ в качестве параметра, характеризующего стойкость к выщелачиванию графита по ^{14}C и ^{36}Cl . Это обусловлено тем, что его использование позволяет (в отличие от R_{eff}) не проводить трудоемких исследований пористой структуры образцов графита (объемная доля пор, функция распределения пор по диаметру) в ходе испытаний на выщелачивание. Кроме того, использование данного параметра позволяет при расчетах не учитывать геометрические характеристики фрагментов захраняемых графитовых РАО (выражение 9).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Измерения активности радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl в образцах выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Работа частично поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 14П.

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.* // Радиоакт. отходы. 2019. № 2 (7). С. 18–30. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-18-30>
2. IAEA TECDOC Draft «Processing of Irradiated Graphite to meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a coordinated research project» // IAEA, Vienna, 2015.
3. *Pavliuk A., Bepal E., Kotlyarevskiy S.* // ECED 2017 Conference Guide and Book of Abstracts Eastern and Central European Decommissioning. June 20th–22th 2017, Trnava, Slovakia.
4. *Tsyganov A.A., Komarov E.A., Kotlyarevskiy S.G., Pavliuk A.O.* // Bull. Tomsk Polytech. Univ. 2007. N 2. P. 88–92.
5. *Wickham A., Steinmetz H.-J., O'Sullivan P., Ojovan M.I.* // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 171. P. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.022>
6. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В.*, и др. Радиоактивный реакторный графит, М.: Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 2015.
7. ГОСТ 29114-91 «Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания».
8. ГОСТ 52126-2003 «Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания».
9. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Кан Р.И., Волкова А.Г., Золотов Д.А., Пахневич А.В., Захарова Е.В., Ширяев А.А.* // Радиохимия, 2020. Т. 62, № 6. С. 526–535.
10. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 8. С. 24–32.
11. *Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г.* // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2017. № 4. С. 116–126. <https://doi.org/10.26583/npe.2017.4.11>
12. *Ширяев А.А., Волкова А.Г., Захарова Е.В.*, и др. // Радиохимия, 2018. Т. 60, № 6. С. 564–570. <https://doi.org/10.1134/S0033831118060151>
13. *Vukovic F., Leyssale J.-M., Aurel P., and Marks N.A.* // Phys. Rev. Appl., 2018. Vol. 10, N 6. ID 064040. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.064040>
14. *Gurovich B.A., Prikhodko K.E.* // Radiat. Effects Defects Solidss, 2001. Vol. 154, N 1. P. 39–60. <https://doi.org/10.1080/10420150108214042>
15. *Беспала Е.В., Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Новоселов И.Ю.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2020. № 2. С. 1–9.
16. *Похитонов Ю.А.* // Радиохимия, 2020. Т. 62, № 3. С. 183–194.