

ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ  
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МАЯК»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

*На правах рукописи*

**Волкова Татьяна Сергеевна**

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАКУУМНЫХ МАСЕЛ,  
ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ**

Специальность: 02.00.14 – радиохимия;  
05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание  
ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
член-корр. РАН  
Тананаев И.Г.

Озерск – 2014

## **Введение**

Перспективы развития ядерной энергетики тесно связаны с решением проблемы безопасного обращения с радиоактивными отходами (РАО).

Специфическую группу отходов составляют органические жидкие радиоактивные отходы (ОЖРО), представленные отработанными экстрагентами и разбавителями, маслами, сцинтилляционными и смазочно-охлаждающими жидкостями. Характерной особенностью указанной категории отходов является неэффективность, а в ряде случаев невозможность использования традиционных методов переработки, применяемых для водных систем.

Одним из опасных для окружающей среды объектов являются отработанные вакуумные масла. Так, на химико-металлургическом производстве для обеспечения работоспособности оборудования используются вакуумные масла различных марок. По мере накопления в них продуктов старения и радионуклидов (вследствие специфики производства) масла выводят из эксплуатации. К сожалению, на ядерных производствах не уделялось должного внимания вопросу обезвреживания данной категории отходов. В качестве временного решения проблемы использовалось контролируемое хранение на территории предприятия. Современные мировые тенденции, связанные с ужесточением в нормативно-правовой сфере, потребовали пересмотра упомянутого подхода к ОЖРО и создания новых технологий их иммобилизации в твердые матрицы. Основная проблема, возникающая при прямой иммобилизации ОЖРО в твердые матрицы, связана с расслоением системы «отходы - матричный материал» в процессе отверждения и выделением органической составляющей в отдельную фазу. Для решения указанной проблемы специалистами ФГУП «ПО «Маяк» предложена двухстадийная технология иммобилизации ОЖРО: предварительное (перед отверждением) связывание отходов пористым поглотителем и последующее отверждение насыщенного отходами поглотителя в твердую матрицу. При этом в качестве поглотителей предложено использование различных пористых материалов, как природных, так и синтетических, обладающих высокой поглощающей способностью по отношению к органическим отходам. Однако до начала наших исследований, не были установлены критерии выбора поглотителя, определяющие пригодность его применения, и, следовательно, не исследованы

свойства образующихся компаундов, идущих на иммобилизацию. Отсутствие этих научных данных препятствовало разработке приемлемой технологии иммобилизации ОЖРО на производстве, соответствующей нормативным требованиям.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических и адсорбционных свойств пористых материалов, перспективных для использования в качестве поглотителей органических отходов, на примере реальных радиоактивных отходов химико-металлургического производства – отработанном вакуумном масле (далее масло).

Для достижения поставленной цели на разных этапах ее выполнения предстояло решить следующие **задачи**:

1. Провести инвентаризацию отработанных вакуумных масел, накопленных на химико-металлургическом производстве.

2. Изучить основные параметры адсорбционных свойств (объем микро- и мезопор, их размер и удельная поверхность) пористых материалов различной природы, перспективных для использования в качестве поглотителей.

3. Выявить закономерности влияния адсорбционных свойств материалов на их поглощающую способность по отношению к ОЖРО, на примере масла.

4. Провести исследования по отверждению поглотителей с адсорбированным маслом в матричный материал для выбора поглотителей, обеспечивающих наибольшую массовую долю отходов в компаунде.

5. Определить нормируемые показатели маслосодержащих компаундов (механическую прочность, скорость выщелачивания масла и радионуклидов, иммерсионную и радиационную стойкость).

6. Разработать принципиальную технологическую схему для проведения отверждения масла по двухстадийной технологии на ФГУП «ПО «Маяк».

### **Научная новизна работы:**

1. Получены данные по изотермам адсорбции и десорбции паров бензола различными по природе пористыми материалами; рассчитаны основные параметры их адсорбционных свойств.

2. Выявлена линейная зависимость величины удельного поглощения масла материалом от удельной поверхности его мезопор. Установлены причины, обуславливающие процесс поглощения масла пористыми материалами.

3. Впервые установлено, что поиск материалов, перспективных для использования в качестве поглотителей масла, необходимо проводить среди мезопористых сорбентов. Критерием, определяющим пригодность пористого материала для использования его, может являться величина удельной поверхности мезопор.

4. Подобраны составы композиций, обеспечивающие получение маслосодержащих компаундов, удовлетворяющих нормативным требованиям, предъявляемым к отвержденным РАО.

5. Впервые изучена химическая, иммерсионная и радиационная стойкость маслосодержащих образцов компаундов.

#### **Практическая значимость:**

В практическом отношении работа ориентирована на решение актуальной задачи химико-металлургического производства, связанной с иммобилизацией отработанных вакуумных масел, загрязненных изотопами урана и плутония. Исследования по указанной тематике выполнялись в течение нескольких лет в рамках научно-практических работ предприятия. Полученные в ходе исследований экспериментальные данные об эффективности использования материалов-поглотителей для связывания вакуумного масла представляют практический интерес как база для создания новой сорбционной технологии иммобилизации накопленных отработанных технических масел. Изучение свойств маслосодержащих цементных и полимерных компаундов (химической, иммерсионной, радиационной устойчивости и механической прочности) во многом продиктовано нормативными требованиями к материалам, пригодным для использования в качестве матриц для захоронения.

#### **На защиту выносятся:**

1. Расчет основных параметров адсорбционных свойств различных по природе пористых материалов на основании анализа изотерм адсорбции паров бензола: характеристической энергии паров адсорбции паров бензола, предельной

величины адсорбции, объема микро- и мезопор, их размера и удельной поверхности.

2. Обоснование закономерности влияния адсорбционных свойств материалов на их поглощающую способность по отношению к ОЖРО, на примере масла.

3. Результаты исследований по отверждению поглотителей с адсорбированным маслом в матричные материалы на основе портландцемента и эпоксидной смолы.

4. Данные по химической, иммерсионной и радиационной стойкости маслосодержащих компаундов.

5. Принципиальная технологическая схема иммобилизации масла по двухстадийной технологии.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и получили одобрение на следующих российских конференциях: IV Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2010); V конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия» (Москва, 2010); Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Северск, 2010); XI научно-практическая конференция «Дни науки – 2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала» (Озерск, 2011); IV конференция молодых ученых и специалистов с элементами научной школы РАДУГА-2011 «Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения» (Сергиев Посад, 2011); VI отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Железногорск, 2011); XII научно-практическая конференция «Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ – 2012» (Озерск, 2012); V Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2012); VII Российская конференция по радиохимии. Радиохимия – 2012 (Димитровград, 2012); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013); XIII научно-практическая конференция «Дни науки – 2013» (Озерск, 2013).

**Публикации.** Основные результаты исследований опубликованы в 20 печатных работах, включая 6 статей в рецензируемых научных журналах,

рекомендованных ВАК РФ, и 14 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов на российских конференциях.

**Личный вклад автора** состоит в постановке и проведении экспериментальных исследований, обобщении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и их публикации. Научные результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором лично.

**Достоверность и обоснованность выводов** подтверждена представительным объемом экспериментов, применением современных методов обработки и интерпретации результатов, воспроизводимостью экспериментальных результатов. Статистическая обработка результатов экспериментов проведена общепринятыми методами с использованием современных программ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 94 страницах машинописного текста и состоит из Введения, 3 Глав, Заключения, Списка цитируемой литературы и Приложения. Работа содержит 27 таблиц и 38 рисунков. Список литературы включает 179 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Настоящая работа была выполнена в Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк». Отдельные экспериментальные данные были получены в ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН с привлечением специалистов.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы д.х.н., член-корр. РАН И.Г. Тананаеву; к.х.н., доценту В.П. Медведеву; сотрудникам ФГУП «ПО «Маяк»: к.т.н., рук. группы О.М. Слюнчеву; к.т.н., рук. группы П.В. Козлову. Автор также выражает признательность к.х.н. Г.А. Петуховой за критический анализ диссертационной работы.

## Содержание

1 Литературный обзор.....	9
1.1 Виды органических ЖРО.....	9
1.1.1 Экстрагенты и растворители.....	9
1.1.2 Масла.....	9
1.1.3 Сцинтилляционные и смазочно-охлаждающие жидкости.....	10
1.2 Способы обращения с органическими ЖРО.....	11
1.2.1 Деструкция органических соединений.....	12
1.2.2 Очистка органических ЖРО.....	18
1.2.3 Иммобилизация.....	22
1.3 Минеральные вяжущие материалы.....	29
1.4 Полимерные органические вяжущие материалы.....	32
Выводы по литературному обзору.....	35
2 Объекты и методы исследования.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.2 Определение параметров пористой структуры материалов.....	36
2.3 Методика определения поглощающей способности материалов.....	39
2.4 Методика отверждения масел.....	39
2.5 Методика тестирования компаундов на соответствие нормативным требованиям.....	40
2.5.1 Испытания на прочность на сжатие.....	40
2.5.2 Испытания на химическую стойкость (выщелачивание).....	41
2.5.3 Испытания на прочностную устойчивость к длительному пробыванию в воде.....	42
2.5.4 Испытания на радиационную стойкость.....	42
2.6 Описание методов анализа, использованных в работе.....	43
2.6.1 Определение радиохимического состава масла и растворов.....	43
2.6.2 Определение содержания масла в среде выщелачивания.....	43
2.6.3 Определение химического состава материалов.....	43
3 Экспериментальная часть.....	44
3.1 Результаты инвентаризации масел, накопленных на химико- металлургическом производстве.....	44

3.2 Изучение физико-химических и сорбционных свойств пористых материалов.....	45
3.3 Отверждение смеси «масло-поглотитель» в цементную матрицу.....	58
3.4 Отверждение смеси «масло-поглотитель» в полимерную матрицу.....	62
3.5 Изучение свойств маслосодержащих компаундов.....	66
3.5.1 Изучение химической стойкости компаундов.....	66
3.5.2 Изучение иммерсионной стойкости компаундов.....	70
3.5.3 Изучение радиационной стойкости компаундов.....	70
3.5.4 Технологическая схема иммобилизации масел.....	71
Выводы.....	74
Список литературных источников.....	75

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Виды органических ЖРО**

#### **1.1.1 Экстрагенты и растворители**

Для переработки ОЯТ энергетических реакторов используется Пурекс-процесс, который предусматривает совместную экстракцию урана и плутония из азотнокислых растворов. В качестве экстрагента используется 30%-ный раствор трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе [1.1].

В процессе эксплуатации экстрагента происходит его радиационно-химическая деструкция, образуются продукты гидролиза и радиолитического распада ТБФ и разбавителя. Основными продуктами разложения ТБФ являются дибутилфосфорная, монобутилфосфорная и фосфорная кислоты, которые накапливаются в оборотном экстрагенте, нарушая ход экстракционного процесса: возрастает время расслаивания водно-органической эмульсии, увеличивается взаимный унос органического и водного растворов, появляются межфазные образования [1.2 – 1.4].

В результате потери эксплуатационных свойств экстрагент выводится из обращения. Остаточное количество продуктов деления урана, уран и плутоний, удерживаемые радиационно-химически пораженным экстрагентом, обуславливают его отнесение к категории среднеактивных отходов (САО).

В настоящее время на ФГУП ПО «Маяк» накоплено около 400 м<sup>3</sup> отработанного экстрагента в разбавителе, удельная активность которого составляет от 10<sup>5</sup> до 10<sup>7</sup> Бк/л. Хранение экстрагента осуществляют в емкостях диаметром 11 м и высотой 5,9 м, выполненных из нержавеющей стали и размещенных в каньонах, облицованных также нержавеющей сталью [1.5].

#### **1.1.2 Масла**

Для обеспечения работоспособности технологического оборудования на предприятиях атомной промышленности, в том числе на ФГУП «ПО «Маяк», используются нефтяные масла различных марок, прежде всего, ВМ-4, ВМ-1с, ИС-20. При эксплуатации масел в производственных условиях в них накапливаются продукты деструкции, асфальто-смолистые соединения, коллоидальные кокс и сажа, различные соли, кислоты, радионуклиды, а также металлические пыль и

стружка, что приводит к изменению физико-химических показателей масел, частичной потере технологических свойств [1.6, 1.7].

Сбор отработанных технических масел (ОТМ) на ФГУП «ПО «Маяк» производится, как правило, без учёта их марок, поэтому отходы представляют собой смесь продуктов различных марок и содержат твердые взвешенные частицы, воду. Кроме того, значительная часть ОТМ имеет загрязнение техногенными радионуклидами, в основном ураном, плутонием и тритием.

Масла, применяемые в изотопном производстве, в ходе перекачки изотопных смесей загрязняются таким радионуклидом, как тритий. Ежегодно на ФГУП «ПО «Маяк» образуется от 100 до 500 л загрязненных тритием масел, удельная активность которых не превышает  $10^{12}$  Бк/кг по тритию.

Количество ежегодно образующихся ОТМ, загрязненных ураном и плутонием, несколько выше и за 2010 г. составило 800 (600 Бк/кг) и 500 л ( $4,6 \cdot 10^5$  Бк/кг), соответственно. Так же на ФГУП «ПО «Маяк» следует выделить группу ОТМ, не имеющих радиоактивного загрязнения, количество которых колеблется от 2 до 10 тонн в год.

### **1.1.3 Сцинтилляционные и смазочно-охлаждающие жидкости**

Отходы, содержащие сцинтилляционные жидкости, образуются при проведении радиохимического анализа и состоят из трех составляющих: сцинтилляционного раствора, растворителя и исследуемого образца. Обычно используются неводные растворители типа стероидов, липидов и неполярных растворителей (толуол, ксилен и гексан). Чаще всего они применяются для измерения  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$ , и реже для измерения  $^{125}\text{I}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{35}\text{S}$ . Активность отходов такого типа согласно [1.8] составляет 350 МБк/м<sup>3</sup>.

В качестве смазочно-охлаждающих жидкостей при работе металлообрабатывающих станков, прокатных станов и т.д. применяются масляные эмульсии, представляющие собой коллоидный раствор, мицеллы которого состоят из мельчайших капель минерального масла, окруженных ионами эмульгатора (органических кислот) [1.9, 1.10].

Масляные эмульсии готовят путем смешивания эмульсола с водопроводной водой и содой. Основой эмульсола является минеральное масло. В процессе испарения влаги эмульсия может загустеть, кроме того, в процессе эксплуатации в

них накапливаются механические примеси. Поэтому срок службы эмульсий обычно не превышает одного месяца.

Например, на ФГУП «ПО «Маяк» при механической обработке серийных деталей из обедненного урана в качестве смазочно-охлаждающей жидкости применяется 10 % раствор эмульсола ЭГТ. Ежегодно образуется до 3000 л отработанной эмульсии, удельная активность которой не превышает 400 Бк/л по урану.

На ФГУП «ПО «Маяк» сцинтилляционные и смазочно-охлаждающие жидкости после использования утилизируют по штатной схеме предприятия в промканализацию.

## 1.2 Способы обращения с органическими ЖРО

В настоящее время известно множество различных способов обращения с ОЖРО, классификация которых представлена на рис. 1.1. При этом можно выделить три основных подхода:

- 1) деструкция органических соединений;
- 2) очистка ОЖРО и повторное использование регенерата;
- 3) иммобилизация без переработки в матрицы различного типа.

Далее подробно рассматриваются отдельные группы методов.



Рис. 1.1 – Классификация способов обращения с ОЖРО

### 1.2.1 Деструкция органических соединений

Наиболее широко в литературных источниках представлены сведения о переработке ОЖРО методом сжигания, основным преимуществом которого является значительное сокращение объема отходов (от 10 до 1000 раз). В процессе сжигания органические компоненты отходов окисляются до диоксида углерода и воды, а радиоактивные компоненты переходят в зольный остаток. На рис. 1.2 представлена принципиальная схема переработки ОЖРО с использованием технологии сжигания [1.11].

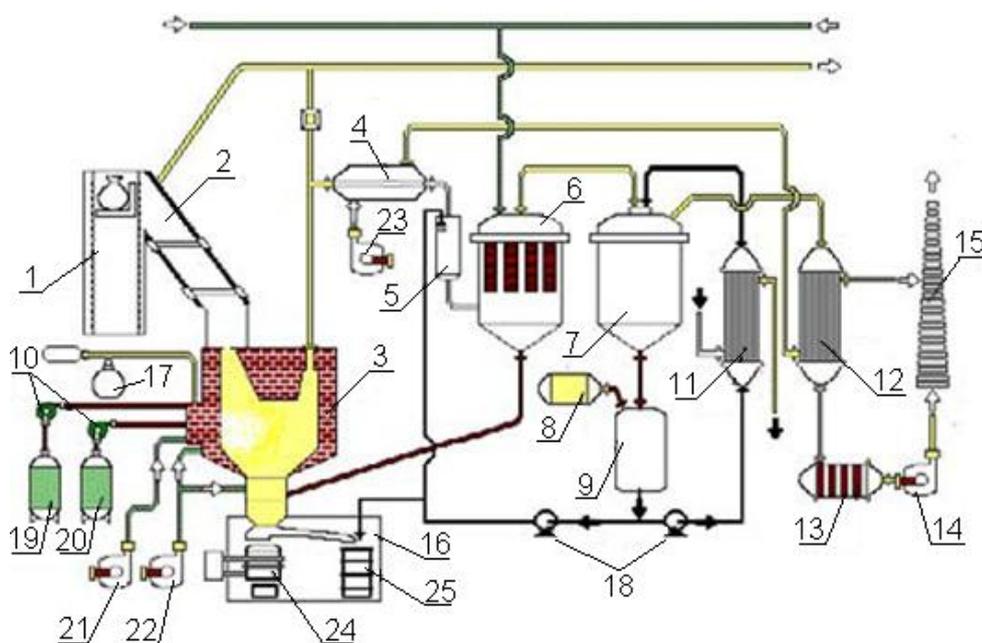


Рис. 1.2 – Схема переработки ОЖРО методом сжигания

Установки по сжиганию жидких и твердых органических РАО использовались в ряде стран. В Cadarache Nuclear Research Center (Франция) в 1981 году была создана экспериментальная установка, предназначенная для сжигания масел, хлорсодержащих растворителей, сцинтилляционных жидкостей и ТБФ. Согласно [1.12] осуществляли при температуре 900 °С. Период работы установки составил 5000 ч. За этот срок было переработано 130 м<sup>3</sup> ОЖРО. Коэффициент сокращения объема составил от 30 до 300. Остаточная удельная активность элементов в зольном остатке составила 37 МБк/м<sup>3</sup> и 3,7 ГБк/м<sup>3</sup> для α - и β /γ - радионуклидов, соответственно.

На заводе КfК Karlsruhe (Германия) эксплуатировалась специализированная установка для сжигания ОЖРО следующего состава, % масс.: масло – 40, растворитель – 34, сцинтилляционная жидкость – 10, вода – 16. За 15 лет (к концу 1983 года) было переработано 360 м<sup>3</sup> ОЖРО с удельной активностью  $\alpha$ - и  $\beta/\gamma$ -радионуклидов 18,5 ГБк/м<sup>3</sup> и 2 ТБк/м<sup>3</sup>, соответственно [1.13 – 1.15].

В настоящее время существует множество конструкций печей для сжигания отходов. Наибольшее распространение получили камерные колосниковые печи, основным конструкционным элементом которых являются колосниковые решетки. Примером такой печи является двухкамерная печь сжигания РАО ГУП МосНПО «Радон», входящая в состав установки «Факел» [1.16]. Схема установки представлена на рис. 1.3.



- 1 – лифт; 2 – узел загрузки; 3 – печь; 4, 11, 12 – теплообменники;  
 5 – испарительный теплообменник; 14, 21–23 – вентиляторы; 6 – фильтр грубой очистки МТФ; 7 – скруббер; 8 – емкость раскислителя; 9 – емкость оборотная;  
 10, 18 – насосы; 13 – фильтр тонкой очистки; 15 – вентиляционная труба; 16 – узел золоудаления; 17 – система зажигания факела; 19 – топливная емкость;  
 20 – емкость горючих ЖРО; 24 – узел остекловывания зольного остатка;  
 25 – узел цементирования зольного остатка

Рис. 1.3 – Колосниковая установка сжигания горючих ТРО и ЖРО

Производительность установки составляет 60 кг/ч по ТРО и 20 л/ч по ЖРО. Сжигание отходов достаточно эффективное: содержание органических компонентов в зольном остатке менее 4 % масс. Характерное распределение радионуклидов в продуктах сжигания, %: зольный остаток – от 90 до 95, сажа – от

1 до 5, конденсат – от 0,1 до 2, отходящие газы – менее 0,1. Установка работает непрерывно в недельном цикле, после чего производится иммобилизация зольного остатка методом цементирования или остекловывания [1.17].

Например, сотрудниками Brookhaven National Laboratory (Upton, США) проводились комплексные исследования по отверждению зольных остатков в цементную и полимерную матрицу с последующим изучением кинетических кривых выщелачивания радионуклидов. Полученные результаты представлены на рис. 1.4 и 1.5.

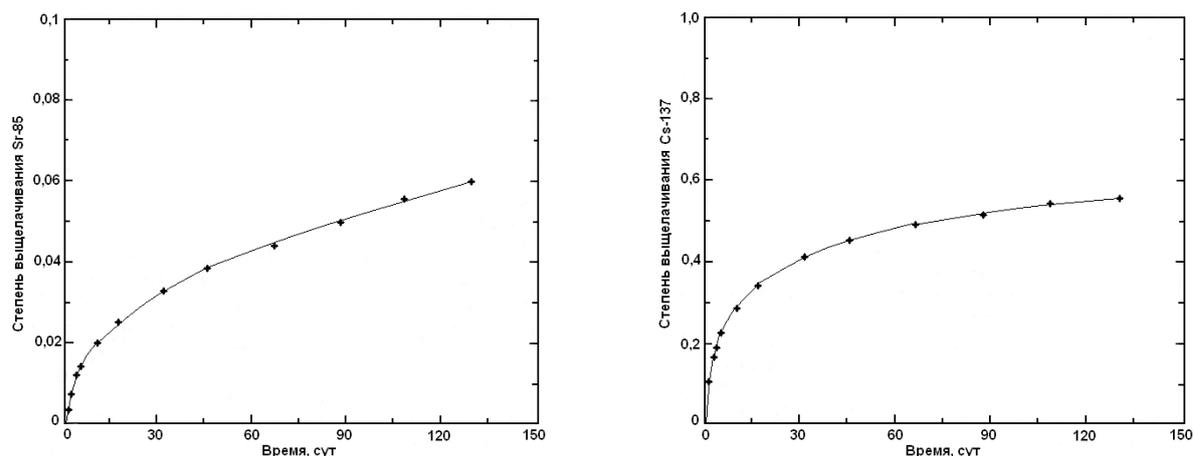


Рис. 1.4 – Кинетические кривые степеней выщелачивания радионуклидов из цементной матрицы, содержащей 15 % масс. золы сжигания

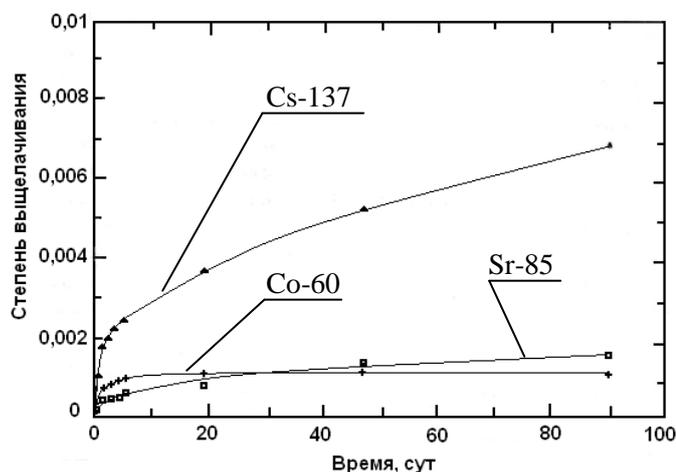


Рис. 1.5 – Кинетические кривые выщелачивания радионуклидов из полиэтиленовой матрицы, содержащей 35 % масс. золы сжигания

Выявлено, что степень выщелачивания Sr-85 из цементной матрицы в 10 раз ниже, чем Cs-137: спустя 90 сут степень выщелачивания Sr-85 составила 5,0 %, Cs-137 – 55,0 % [1.18]. При использовании полимерной матрицы значения степеней выщелачивания радионуклидов существенно ниже: спустя 90 сут степень выщелачивания Sr-85 составила 0,13 %, Cs-137 – 0,70 % [1.19].

В России установки для сжигания изготавливает ОАО Машиностроительный завод «Вента» (г. Нижняя Тура) [1.20] и ОАО СвердловНИИХиммаш [1.21]. Характерные ограничения по удельной активности сжигаемых органических РАО составляют не более  $2,4 \cdot 10^5$  и  $3,7 \cdot 10^3$  Бк/кг для твердых и жидких отходов, соответственно. При более высоком содержании радионуклидов системы газоочистки усложняются, и сжигание становится часто экономически неоправданным.

Альтернативой традиционному факельному сжиганию является каталитическое сжигание, сущность которого заключается в окислении органических соединений на поверхности твердых катализаторов при температуре от  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данный метод изучается сотрудниками института катализа им. Борескова Сибирское Отделение РАН и ОАО «ВНИПИЭТ». Катализатор практически полностью от 70 % до 90 % улавливает радионуклиды в процессе сжигания [1.22 – 1.25].

Технология каталитического сжигания ОЖРО (экстракционных смесей, отработанных индустриальных и вакуумных масел, содержащих уран) в кипящем слое успешно прошла испытания на пилотной установке производительностью 1 кг/ч. Основным элементом установки является аппарат с насадкой, выполненный в виде цилиндров с конусным переходом в средней части. В настоящее время создается демонстрационная опытно-промышленная установка производительностью 50 т/год [1.26, 1.27].

К методам деструкции также относится пиролиз – процесс термического разложения органических веществ в инертной атмосфере при недостатке кислорода [1.28, 1.29]. Температура реализации процесса значительно ниже температуры сжигания и составляет от  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , что позволяет избежать проблем, связанных с коррозией аппаратуры, и уносом в газовую фазу некоторых летучих радионуклидов (рутений, цезий).

В Германии метод пиролиза применяли для деструкции ионообменных смол и отработанного экстрагента (ТБФ в керосине) [1.30, 1.31]; в Rocky Flats (США) – для ТБФ, растворителей на основе нафталина, трихлорэтилена, отработанных масел [1.32 – 1.37]. Аналогичные установки эксплуатировали в Швеции [1.38] и Японии [1.39].

В ОАО «ВНИПИЭТ» и ИК Сибирское Отделение РАН также изучается пиролиз отработанных экстракционных смесей. Однако прямой пиролиз данной категории отходов невозможен вследствие сильного недожога керосиновой фракции. Поэтому проводится разделение смеси с использованием муравьиной кислоты на две фазы: разбавитель и смесь ТБФ с муравьиной кислотой. При коэффициенте избытка воздуха от 1,9 до 2,1 пиролиз экстракционной смеси (30 % ТБФ в керосине) происходит практически полностью: недожог отсутствует, а степень деструкции ТБФ составляет не менее 99,96 % [1.40, 1.41].

Процессы термической деструкции ОЖРО (сжигание, пиролиз) осуществляются при высоких температурах (выше 500 °С) и сопровождаются образованием оксидов азота, токсичных газообразных продуктов [1.42]. Поэтому система очистки и дожигания отходящих газов должна обеспечивать удержание летучих органических и радиоактивных веществ, токсичных продуктов горения [1.43, 1.44]. Зачастую используются многоступенчатые системы газоочистки, что неизбежно приводит к высоким капитальным и эксплуатационным затратам.

Таким образом, термическая деструкция ОЖРО позволяет значительно снизить объем отходов (от 10 до 1000 раз), однако является достаточно энергоемкой операцией. Как правило, данный способ переработки совмещается с утилизацией не только жидких, но и твердых РАО. Кроме того, при обосновании способа переработки необходимо учитывать затраты в постэксплуатационный период, т.е. при выводе из эксплуатации установки сжигания (пиролиза).

Разрушение органических компонентов ЖРО можно проводить в водной среде с использованием окислителя. Наиболее распространен процесс, в котором в качестве окислителя применяется пероксид водорода. Процесс осуществляют при температуре 100 °С, при этом после выпаривания воды в кубовом остатке остаются сконцентрированные неорганические отходы и радионуклиды [1.45 – 1.50].

В работе [1.51] представлены результаты окисления смеси ТБФ в углеводородном разбавителе при использовании перманганата калия. Процесс проводили в течение 6 ч при температуре от 100 °С до 110 °С. Установлено, что повышение концентрации перманганата калия; температуры раствора и времени контакта благоприятно влияет на полноту процесса окисления.

В работе [1.52] рассмотрена возможность разрушения органических веществ, присутствующих в ЖРО, методом озонирования. Переработку ЖРО, содержащих масло марки Т-22, проводили при температуре 60 °С, значении рН от 8 до 10 с расходом озона от 2 до 5 г/г вещества. Деструкция происходит достаточно глубоко с образованием карбоновых кислот. Период полуразрушения составил 5 мин.

Биологическое окисление реализуют с помощью различных микроорганизмов. Множество бактерий способны разрушать органические компоненты растворов: ароматические (толуол, бензол, ксилол) [1.53 – 1.57], хлорароматические [1.58], пестициды [1.59], гербициды [1.60].

В Rocky Flats (США) разработана технологическая схема обезвреживания ОЖРО, основанная на биопереработке микроорганизмами. Принципиальная схема процесса биодegradации отработанного масла представлена на рис. 1.6. В качестве объекта исследований использовались смазочно-охлаждающие и сцинтилляционные жидкости с массовой концентрацией токсичных и радиоактивных металлов от 100 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> [1.61]. Отмечено сокращение объема отходов от 10 до 20 раз. Концентрат ЖРО направляется на цементирование [1.62, 1.63].

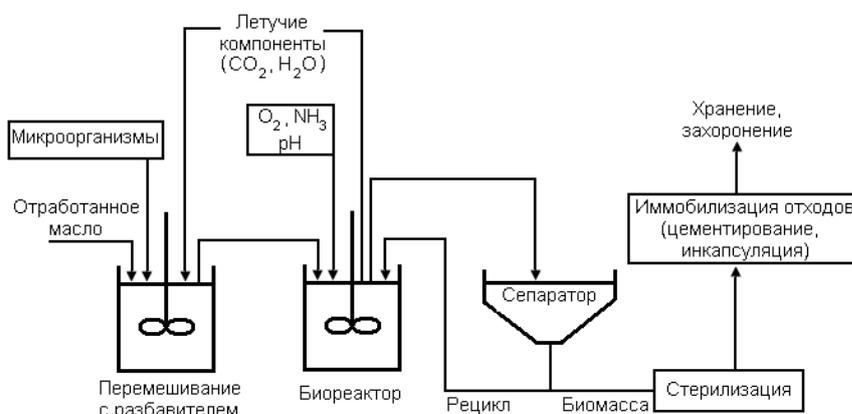


Рис. 1.6 – Схема биопереработки отработанного масла

Следует отметить, что для обеспечения жизнеспособности, реактивации и роста микроорганизмов требуется соблюдение определенных условий: большой объем воды и кислорода, температура воды от 30 до 35 °С и рН от 6,5 до 7,5 [1.64].

Скорость реакции окисления микроорганизмами мала по сравнению со сжиганием, однако процесс биопереработки хранящихся отходов вполне может

использоваться в комплексной переработке ЖРО с последующим обезвоживанием и хранением отвержденных вторичных отходов.

Таким образом, неоспоримым преимуществом рассмотренного подхода является снижение объема РАО до 1000 раз. Однако серьезным недостатком рассмотренных методов является необходимость создания специальных условий для благоприятного проведения процесса деструкции: поддержание температуры, наличие окислителя, значения pH среды и др. Кроме того, вследствие образования вторичных отходов - продуктов, требующих утилизации (зольные и кубовые остатки), методы деструкции являются двустадийными процессами. В настоящее время известны различные технологии утилизации отходов, сущность которых заключается в подборе матричного материала для надежной и долговременной изоляции.

### **1.2.2 Очистка органических ЖРО**

Методы очистки ОЖРО с целью повторного их использования также весьма популярны. Например, щелочной гидролиз исследовался в Германии для очистки смеси ТБФ с разбавителем. Процесс проводят путем нагревания смеси ТБФ/разбавитель с раствором гидроксида натрия (50 %) до значения температур от 125 °С до 130 °С в течение 7 ч. Молярное соотношение компонентов NaOH : ТБФ составляет 1,5 : 1. В процессе реакции происходит образование трех фаз. В нижнем щелочном слое концентрируется около 90 % продуктов деления и тяжелых металлов. Средний слой содержит дибутилфосфат и остаточную активность. Третий - очищенный растворитель [1.65 – 1.67].

Для очистки смеси ТБФ и додекана возможно использование метода кислотного разделения фаз, основанного на способности ТБФ образовывать с фосфорной кислотой аддукт, формула которого может быть представлена в виде  $3\text{ТБФ}\cdot\text{Н}_3\text{РO}_4\cdot 6\text{Н}_2\text{O}$  или  $\text{ТБФ}\cdot 4\text{Н}_3\text{РO}_4$ . Для получения аддукта в экстракционную смесь вводят концентрированную фосфорную кислоту (молярное соотношение ТБФ :  $\text{Н}_3\text{РO}_4$  составляет 1 : 2). Смесь тщательно перемешивают и выдерживают в течение 1 ч. Затем проводят разделение: верхняя фаза содержит углеводороды; нижняя фаза – ТБФ, фосфорную кислоту, радионуклиды, продукты деструкции ТБФ. После повторной промывки нижней фракции водой или раствором

фосфорной кислоты получают ТБФ, очищенный от радиоактивных элементов и продуктов деструкции [1.68].

На заводе WAK plant (Германия) разработана технология очистки смеси ТБФ в додекане, предполагающая щелочной гидролиз карбонатом или гидроксидом натрия с последующей обработкой фосфорной кислотой. Данным методом было переработано  $300 \text{ м}^3$  смеси ТБФ в додекане. Удельная активность исходных ЖРО составляла от  $4 \cdot 10^8$  до  $4 \cdot 10^9$  Бк/л. В форму аддукта перешло до 95 % радиоактивных нуклидов. Остаточная удельная активность додекана составила около 40 Бк/л [1.69].

В Бельгии, по данным работ [1.70 – 1.72], для переработки смеси 16 % ТБФ в разбавителе была сконструирована опытная установка Eurgowatt, действие которой основано на использовании метода кислотного разделения фаз. Для образования аддукта использовали 15 М фосфорную кислоту, соотношение органической и водной фаз составляло 50 : 1. Аддукт ТБФ и фосфорной кислоты отделяли в серии импульсных колонн при контакте с водой и разбавленным гидроксидом натрия. Затем подвергали пиролизу, а полученный фосфатный остаток включали в стеклоподобную матрицу. За весь период работы переработано 100 л смеси. В настоящее время установка выведена из эксплуатации.

Сотрудниками ГУП Мос НПО «Радон» изучена возможность очистки отработанного экстрагента на основе ТБФ с использованием фосфорной кислоты. Получаемый аддукт включали в натрийалюмофосфатное стекло и подвергали испытаниям на выщелачивание в течение 28 сут (рис. 1.7) [1.73].

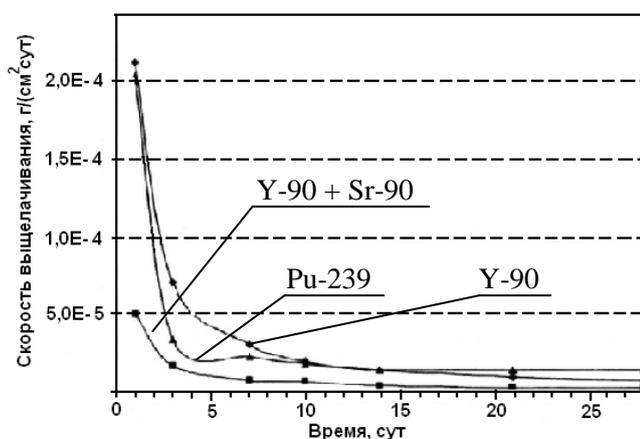


Рис. 1.7 – Зависимость скорости выщелачивания радионуклидов от времени

Метод кислотного растворения для очистки ОЖРО изучался в ряде стран, однако только Германия и США накопили существенный опыт по его эксплуатации на промышленном уровне. Данный метод может использоваться для очистки отработанного масла. В масло вводят 10 – 15 % от массы ЖРО смеси концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 1 : 2. После обработки масла 10 – 15 % раствором гидроксида натрия формируется коричневый осадок, удельный вес которого больше, чем воды. Полученный осадок отверждают в матрицу, например эпоксидные или термопластичные смолы [1.74, 1.75].

Следует отметить, что методы щелочного гидролиза, кислотного растворения и разделения фаз позволяют перерабатывать ОЖРО с более высокой исходной удельной активностью, чем методы деструкции.

Сорбционная очистка изучалась во многих странах, при этом следует отметить, что возможно два варианта реализации процесса. Во-первых, в качестве сорбента может использоваться порошковый мелкодисперсный материал (например, фосфат титана [1.76], бентонит, глина [1.77]). Дозировка материала составляет от 0,5 % до 5,0 % от массы ОЖРО. При очистке масла с удельной активностью 52 Бк/л, остаточная удельная активность масла составляет менее 3,7 Бк/л.

Во втором случае вводят растворы солей, склонных к коагуляции [1.78, 1.79]. После перемешивания компонентов происходит образование коллатора (например, ферроцианид никеля-калия, ферроцианид кобальта-калия [1.80, 1.81], гидроксид железа (III) [1.82]). Однако оба варианта предполагают последующее разделение фаз с помощью методов фильтрации или центрифугирования.

Для очистки отработанных масел возможно использование комбинированных методов. На первой стадии масло пропускают через фильтр грубой очистки для удаления крупных твердых частиц размером более 0,25 см. Затем производят химическую обработку подогретого масла: гипохлоритом кальция (натрия) [1.83] или раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты [1.84]. Заключаящим этапом очистки является фильтрация. Данный метод позволяет сократить объем отходов в 400 раз при этом достигаются высокие коэффициенты очистки: свыше  $10^4$  от  $^{137}\text{Cs}$  и порядка  $10^3$  для  $^{60}\text{Co}$ .

Для очистки вакуумного масла от трития можно использовать адсорбционный метод, поскольку наибольшая доля трития (до 95%) в отработанных маслах связана с продуктами окисления [1.85]. При этом степень извлечения тритийсодержащих примесей зависит как от размера пор адсорбента, так и от степени его полярности. На крупно- и среднепористых полярных сорбентах (силикагель, алюмогель, цеолит типа NaY) ее величина достигает 90-95% [1.86]. Поскольку значительная доля трития вступает в изотопный обмен с концентрированной серной кислотой, адсорбированный тритий может быть переведен в лабильное состояние [1.87].

Для переработки ОЖРО (отработанных экстрагентов, сцинтилляционных жидкостей и различных растворителей) может использоваться метод дистилляции. При этом очищенный в результате дистилляции органический растворитель используется повторно. Радиоактивные элементы концентрируются в кубовом остатке, который направляется на сжигание [1.88].

Дистилляция сцинтилляционных жидкостей осуществлялась в США [1.89] и Бразилии. В IPEN, Сан-Паулу, дистилляцию сцинтилляционных жидкостей осуществляли в две стадии. Первая стадия проводится при температуре 85 °С для удаления воды из азеотропной смеси. После того, как вода будет удалена, температуру повышают до 110 °С для перегонки органического растворителя. Опытная установка позволяет за 50 мин провести дистилляцию 10 л раствора, при этом объем отходов снижается на 40 %.

Наиболее полно процесс дистилляции изучен для экстракционных смесей ТБФ в углеводородном разбавителе [1.90 – 1.94]. Различие температур кипения ТБФ и разбавителя, позволяет провести разделение смеси на три части: восстановленный разбавитель, ТБФ и остаток, содержащий радиоактивные компоненты и примеси. Процесс проводят при температуре от 106 °С до 108 °С путем контакта экстрагента с паром в колонке при соотношении пар : экстрагент равном 30 : 1. При реализации дистилляции в Oak Ridge National Laboratory (США) достигнуты следующие значения коэффициентов очистки:  $10^2$  (от продуктов деления) и  $10^4$  (от плутония) [1.95, 1.96]. В Bhabha Atomic Research Centre (Тромбай, Индия) коэффициенты очистки от альфа- и гамма-излучающих радионуклидов составили 10 и  $10^3$  соответственно [1.97].

Преимуществом данного подхода является снижение объема РАО, подлежащих контролируемому хранению (в этом случае отверждению и последующему контролируемому хранению/захоронению будет подлежать только радиоактивный концентрат). Однако для повторного использования очищенного продукта необходимо тестирование его физико-химических свойств на соответствие техническим условиям.

Таким образом, большинство рассмотренных выше способов переработки ОЖРО применимы для смешанных отходов, содержащих незначительную долю органических компонентов. Следует отметить, что общим недостатком обоих разобранных подходов является необходимость иммобилизации вторичных отходов (золы, кубового остатка, концентрата). Также имеется ряд серьезных недостатков, ограничивающих реализацию этих методов: создание эффективной системы газоочистки при термической деструкции, тестирование очищенного продукта на соответствие физико-химическим характеристикам. Кроме того, необходима организация отдельного сбора и хранения ОЖРО, предварительная сортировка отходов по составу и характеру загрязнений, что весьма затруднительно, учитывая широкую номенклатуру используемых на предприятиях органических жидкостей. В связи с этим иммобилизация (отверждение) ОЖРО в матрицы различного типа представляется наиболее легко реализуемым и перспективным подходом.

### **1.2.3 Иммобилизация**

Работы по созданию технологических схем переработки маслосодержащих РАО при помощи метода цементирования ведутся с середины 70-х годов. Включение водных маслосодержащих отходов в цементную матрицу представляется достаточно простым способом.

Однако прямое цементирование имеет ограниченную эффективность для отверждения ОЖРО [1.98]. Как правило, только незначительные количества таких отходов (около 12 %) может быть включено в цемент при сохранении монолитной отвержденной формы отходов. В этом случае цементная масса затвердевает и образуется компаунд, характеризующийся приемлемыми характеристиками прочности на сжатие. Невысокое наполнение по маслу обусловлено обволакиванием зерен цемента гидрофобной масляной пленкой, в результате чего

происходит замедление процесса гидратации минералов портландцемента [1.99 – 1.106].

Существенное увеличение наполнения может быть получено для эмульгированных и многофазных (масло/вода/растворитель) жидкостей [1.107, 1.108]. Данный подход был изучен в лаборатории Brookhaven National Laboratory (США) [1.109]. Схема отверждения ОЖРО с эмульсионными реагентами и цементом представлена на рис. 1.8.

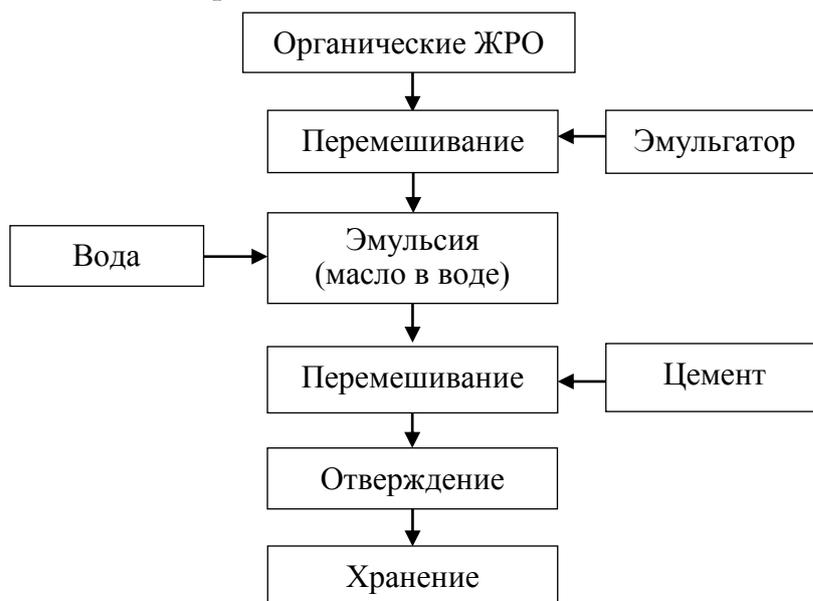


Рис. 1.8 - Схема отверждения жидких органических отходов с эмульсионными реагентами и цементом

Данный подход был изучен в Brookhaven National Laboratory (США). В результате проведенных исследований разработаны три коммерческих предложения процесса отверждения, отличающиеся друг от друга составом композиции и порядком смешения ингредиентов: Nutek, Envirostone и Cement Shale Silicate. Максимальная степень включения ОЖРО во всех трех методах составляет от 30 до 50 % об. При этом отвержденные отходы обладают достаточно высокими показателями прочности на сжатие [1.110].

В Hanford (США) для отверждения отработанных вакуумных масел, минеральных спиртов и ТБФ рекомендовался следующий состав, % масс.: ОЖРО - 20, эмульсионные реагенты - 4, цемент - 68, фосфатная составляющая - 8. Фосфатная составляющая применяется для уменьшения количества цемента, требуемого для отверждения, а также ускоряет набор прочности смеси и обеспечивает высокие прочностные характеристики [1.111]. В качестве

эмульгатора возможно использование катионов аминов [1.112, 1.113]. Для снижения степени выщелачивания органических компонентов из компаундов целесообразно использовать модифицирующие добавки: зола уноса, бентонит, хлорид кальция, силикаты [1.107].

Эффективность цементирования ОЖРО значительно повышается при использовании метода предварительной абсорбции отходов и переводе их в твердую форму. При использовании сорбентов, жидкие отходы преобразуются в форму, которая может меняться от желеобразного состояния до твердого, в зависимости от состава и соотношения используемых компонентов. Затем суспензию смешивают с цементом и водой и получают окончательную цементированную форму отходов. Преимущество этого метода состоит в том, что процедура является относительно толерантной к составу органической фазы отходов и позволяет добиться более высокого включения отходов (до 45 % об.) в цементную матрицу [1.114 – 1.116]. Некоторые эмпирические соотношения цемента, отходов и сорбентов при цементировании приведены в табл. 1.1.

Табл. 1.1 - Отверждение масла с помощью абсорбции и цементирования [1.98]

Тип абсорбента	Состав композиции				Объемная доля масла, %
	Цемент, г	Масло, мл	Абсорбент, г	Вода, г	
Глина	200	32,2	71	72	15,6
Вермикулит		84	24	120	21,8
Синтетическое волокно		295	34	165	44,5

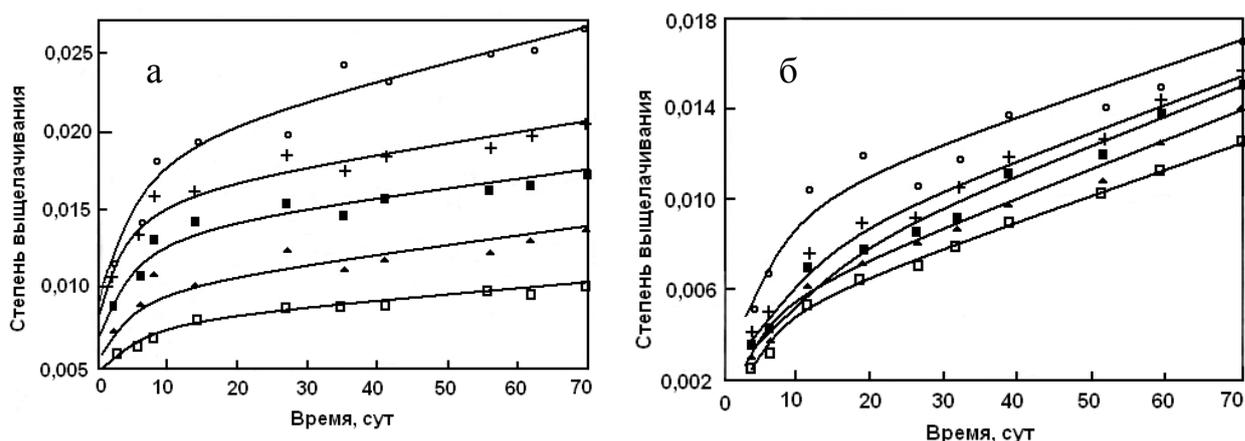
В работах [1.117 – 1.119] данный подход использован для иммобилизации отработанных масел, загрязненных тритием, в цементную матрицу. В качестве сорбентов использовались цеолиты NaX, NaY, активный оксид алюминия АОА-1, активированный уголь АГ-3, терморасширенный графит, а также угли, получаемые электронно-лучевой перегонкой целлюлозы.

Пропитанные вакуумным маслом ВМ-5 сорбенты инкорпорировали в цементное тесто (цемент М-500, водоцементное отношение 0,4). Получаемые композиты обладали приемлемой прочностью на сжатие. Однако тесты на выщелачивание показали довольно быстрое вымывание трития из цементных блоков в водную фазу: степень выщелачивания после 100 – 120 сут составила от 37 до 84 % для различных материалов (табл. 1.2). Данный факт объясняется высокой диффузионной подвижностью радионуклида.

Табл. 1.2 – Результаты скорости и степени выщелачивания трития из цементных компаундов [1.117]

Сорбент	Соотношение масло : сорбент, % масс.	Скорость выщелачивания трития, г/(см <sup>2</sup> сут)	Степень выщелачивания трития, %
АОА-1	0,36	$5,3 \cdot 10^{-3}$	45
	0,54	$1,1 \cdot 10^{-2}$	67
NaX	0,18	$3,3 \cdot 10^{-3}$	55
	0,27	$5,2 \cdot 10^{-3}$	60
NaY	0,36	$6,5 \cdot 10^{-3}$	55
	0,54	$1,2 \cdot 10^{-2}$	60
АГ-3	0,27	$3,3 \cdot 10^{-3}$	37
	0,36	$4,6 \cdot 10^{-3}$	39

Снизить вымывание трития позволяет использование пенографита в качестве сорбента масла и покрытие компаундов эпоксидной смолой. На рис. 1.9 представлены кинетические кривые выщелачивания трития из цементной матрицы. Компаунды получали двумя способами: суспензия пенографита с маслом укладывалась на незастывшую подложку из цементного теста и заливалась цементным тестом (а) и суспензия пенографита с маслом перемешивалась с цементным тестом, а поверхность затвердевших образцов покрывалась эпоксидной смолой (б). В этом случае степень выщелачивания трития спустя 70 сут не превысила 3 % [1.120].



Масса масла в образце: ◯ - 0.7; + - 1.0; ■ - 1.3; ▲ - 1.5; ◻ - 2.0, масса образца - 50 г

Рис. 1.9 – Кинетические кривые выщелачивания трития из цементной матрицы

Следует отметить, что поглощательная способность различных сорбентов может быть достаточно высокой, а увеличение объема отходов при этом может достигать 300 %. Также отрицательное влияние на процесс сорбции органических отходов твердыми сорбентами оказывает присутствие воды.

Альтернативным способом отверждения радиоактивных масел является отверждение органических отходов в полимерные матрицы. Отработанные радиоактивные масла могут быть отверждены с изоцианидными полимерными смолами, при этом объемная доля масла в композите достигает 30 %. Получаемая матрица характеризуется высокой твердостью и отсутствием маслоотделения. Недостатком указанного способа является высокая стоимость, что ограничивает возможность его потенциального использования [1.121].

В Великобритании разработана технология, в которой используется полибутадиеновый каучук с молекулярной массой от 8000 до 9000 и сшивающий агент. Содержание смеси (ТБФ/керосин) в композите составляет 20 % масс. При отверждении формируется матрица с трехмерным каркасом, в который органика захватывается на молекулярном уровне [1.122].

В работе [1.123] предложен способ утилизации отработанного экстрагента UNEX-процесса путем перевода его в нерастворимую фенолформальдегидную пластмассу – сшитый полимер. Отверждение ОЖРО происходит в результате реакции поликонденсации ароматических соединений отходов с параформом в присутствии фенола и фосфорной или серной кислоты при температуре 160 – 200<sup>0</sup>С в течение 4 – 6 ч [1.124].

Многочисленные научные исследования в США позволили разработать полимерную технологию Nochar, демонстрирующую высокую эффективность для отверждения ОЖРО. Полимеры Nochar относятся к группе полимеров третьего поколения, разработанных для включения органических РАО в твердую матрицу. В отличие от стандартных сорбентов, которые работают по принципу адсорбции (поверхностная коллекция), полимеры «абсорбируют» жидкие отходы, т.е. всей массой. После отверждения образуется матрица, пригодная к длительному хранению [1.125, 1.126].

В 1999 году полимерная технология была экспериментально опробована на реальных продуктах при работе над проектом закрытия Miamisburg (Dayton, Ohio). Проведено отверждение отработанного масла, загрязненного тритием, а также тестирование полученных образцов. Технология была признана успешной и в 2000 году она стала основной для обработки отходов подобного рода. Общая активность отвержденных за три года ОЖРО составила около 10<sup>15</sup> Бк [1.127].

Принципиальная схема иммобилизации отходов в полимерную матрицу показана на рис. 1.10.

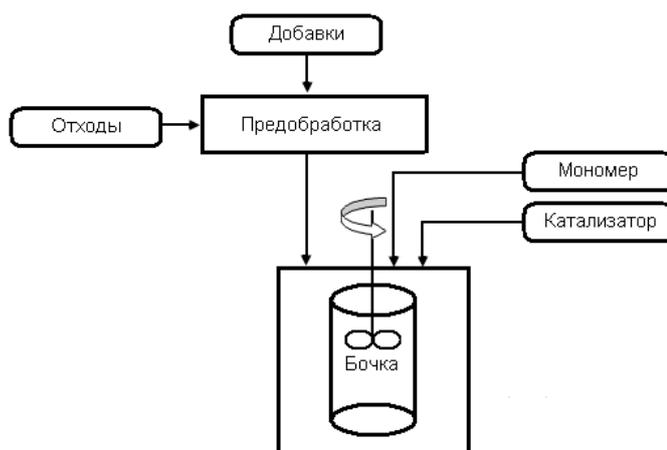


Рис. 1.10 – Схема иммобилизации ОЖРО в полимерную матрицу

Полимерная технология была успешно реализована в ряде стран: Rocky Flats (Colorado, США) для отверждения отработанных масел, загрязненных плутонием [1.128]; в Whiteshell (Канада) для отверждения смеси хладагента WR-1 (НВ-40), ксилола, диэлектрической жидкости, вакуумного масла и воды [1.129]; в Societe des Techniques in Milieu Ionisant (Франция) для отверждения сложных органических отходов с содержанием воды от 2 до 83 % [1.130].

Сотрудниками Радиевого института изучена устойчивость полимерных композитов, содержащих отработанный экстрагент (смесь ди-2 этил-гексил фосфорной кислоты в углеводородном разбавителе) к действию ионизирующего излучения  $^{60}\text{Co}$  (мощность дозы 30 Р/с). После 30 сут облучения ( $7,7 \cdot 10^7$  Р) жидкости на поверхности образца не обнаружено. Спустя 100 сут ( $2,7 \cdot 10^8$  Р) образец стал хрупким и сломался на две части. Таким образом, проведенные исследования показали, что полимерные материалы могут выдерживать экстремальные дозы облучения и остаются стабильными в течение длительного периода времени [1.131 – 1.133].

Авторами работы [1.134] с помощью манометрического стенда на кобальтовой гамма-установке РХМ- $\gamma$ -20 изучено изменение радиационного газовыделения эпоксидных компаундов в диапазоне от 20 до 140 $^{\circ}$ С. В качестве матричного материала использована смесь эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителей горячего отверждения - фталиевого ангидрида и метафенилендиамина. Экспериментально обнаружено, что радиационное

газовыделение эпоксидно-фталиево-ангидридного компаунда меньше, чем метафенилендиаминного, в диапазоне 20 – 100<sup>0</sup>С в 2 раза, 120 – 140<sup>0</sup>С – в 4 раза. Газовыделение первого в диапазоне температур от 20 до 140<sup>0</sup>С составляет величину  $(3,7 - 16,8) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{град})$ .

ОЖРО могут быть переработаны методом капсуляции. Для отверждения жидких отходов возможно использование смол винилового эфира [1.135], ненасыщенных полиэфирных смол [1.136], полиэфирных смол [1.137, 1.138]. Процесс капсуляции включает стадию подготовки ОЖРО, которая заключается в смешении их с липофильными реагентами, способными образовывать твердый полимер при межфазной конденсации. Затем для формирования эмульсии типа «масло в воде» полученную дисперсию смешивают с водным раствором, содержащим гидрофильные реагенты. При перемешивании данной эмульсии образуются индивидуальные капли масла – микрокапсулы. В результате из подвижной жидкости отходы превращаются в твёрдый сыпучий материал, состоящий из капсул, ядро которых состоит из органических отходов, а оболочка – из отвержденной смолы. Получаемая композиция обладает высокой водостойкостью и прочностью. Объемная доля масла составляет не менее 40 %.

При отверждении ОЖРО в полимерные матрицы также можно использовать различные поглотители: асбестовое волокно; каолин; сажа; аэросил [1.139], отходы химических производств (пиритные огарки, шлам, древесная зола) [1.140]. Масляную суспензию смешивают с эпоксидной смолой ЭД-20, содержащей аминный отвердитель, до получения однородной пастообразной массы, которую оставляют твердеть на воздухе.

Следует отметить, что к компаундам с отвержденными РАО предъявляют ряд нормативных требований [1.141, 1.142], соблюдение которых должно обеспечивать безопасность обращения с ними, т.е. безопасность транспортирования, хранения и захоронения в приповерхностных или заглубленных могильниках. Кроме того, несмотря на простоту реализации процесса, главным недостатком кондиционирования ОЖРО методами отверждения является невысокое наполнение матрицы органическими компонентами. Увеличить степень включения ОЖРО в компаунде можно, например, при

использовании различных материалов-поглотителей. Однако в литературе круг используемых поглотителей весьма ограничен.

### **1.3 Минеральные вяжущие материалы**

Минеральными вяжущими веществами называют порошкообразные материалы, образующие при смешивании с водой пластичную массу, затвердевающую со временем в прочный камень. В зависимости от условий твердения минеральные вяжущие подразделяют на воздушные и гидравлические [1.143, 1.144].

Воздушные вяжущие материалы при затворении водой схватываются, твердеют и превращаются в камень только на воздухе. Образовавшийся камень сохраняет прочность также только в воздушной среде, поэтому такие материалы можно применять лишь при условии полного отсутствия влаги. Гидравлические вяжущие материалы (цементы) способны при затворении водой после предварительного затвердевания на воздухе продолжать твердеть в воде, увеличивая свою прочность [1.145].

Цементы классифицируют по виду клинкера и вещественному составу; прочности при твердении; скорости твердения; срокам схватывания и т.д. По виду клинкера и вещественному составу различают цементы на основе портландцементного клинкера и на основе глиноземистого клинкера.

В работе [1.101] указывается, что для цементирования любых ЖРО в качестве унифицированного вяжущего материала (используемого в сочетании с различными добавками), наиболее предпочтительным является портландцемент – он обеспечивает все необходимые регламентированные свойства компаунда.

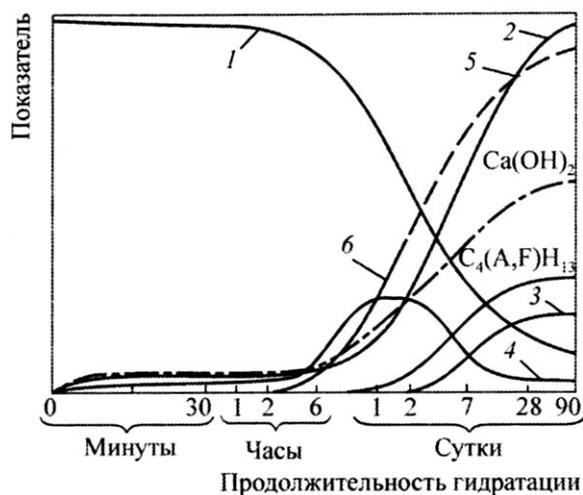
Портландцемент представляет собой порошок серого цвета, получаемый тонким помолом клинкера с добавкой гипса, который вводят в состав портландцемента для регулирования сроков схватывания. Он замедляет начало схватывания и повышает прочность цементного камня в ранние сроки. Количество гипса в цементе нормируется по содержанию  $SO_3$  [1.146].

Клинкер получают путем равномерного обжига до спекания тщательно дозированной сырьевой смеси, содержащей от 75 до 78 % карбоната кальция и от 22 до 25 % смеси оксидов кальция, алюминия и железа (III). В результате обжига цементного сырья при температуре от 1200 до 1450 °C образуются следующие

основные клинкерные минералы: трёхкальцевый силикат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ , 37-60 %); двухкальцевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ , 15-37 %); алюмоферриты кальция переменного состава  $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_x\text{A}_y\text{F}$ , 10-18 %); трёхкальцевый алюминат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ , 5-15 %) [1.147].

Основное влияние на качество цемента оказывает высокое содержание трехкальцевого силиката (алита), который обладает свойствами быстротвердеющего гидравлического вещества высокой прочности. Двухкальцевый силикат (белит) – медленно твердеющее гидравлическое вяжущее средней прочности. Трехкальцевый алюминат твердеет быстро, но имеет низкую прочность. Изменяя минералогический состав цемента, можно варьировать его качество [1.148].

Схватывание и твердение – результат химического взаимодействия между составляющими цемента и водой затворения. В первые минуты и часы взаимодействия наиболее активную роль в процессе гидратации играют трехкальцевый силикат ( $\text{C}_3\text{S}$ ) и трехкальцевый алюминат ( $\text{C}_3\text{A}$ ). При взаимодействии  $\text{C}_3\text{S}$  с водой происходят одновременно его гидратация и гидролиз с выделением большого количества гидроксида кальция. Образующиеся гидросиликаты кальция имеют переменный состав  $\text{CaO}_{0,8-1,5}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_{2,5-1}$  [1.145].



1 – пористость; 2 – прочность; содержание: 3 – моногидросульфата кальция, 4 – эттрингита, 5 и 6 – гидросиликатов кальция

Рис. 1.11 – Формирование структуры цементного компаунда [1.149]

На гидратацию алюминатов кальция большое влияние оказывает присутствующий в цементе гипс. Быстрая гидратация  $\text{C}_3\text{A}$  может вызвать

схватывание молотого клинкера в течение нескольких минут вследствие образования малорастворимого соединения  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$  – этtringита. Образуется защитный слой, который тормозит дальнейшую быструю гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$  и замедляет схватывание цемента на 3 – 5 ч. Таким образом, в растворе, окружающем частицы цемента, накапливаются этtringит и гидроксид кальция, но при этом упрочнения системы еще не происходит [1.145, 1.148].

Вторая стадия гидратации (схватывание) начинается примерно через 1 ч после затворения цемента водой по мере накопления тонкодисперсных кристаллов гидросиликатов кальция. Поскольку продуктов гидратации еще мало в заполненных водой промежутках между частицами цемента, гидросиликаты кальция имеют возможность расти в виде длинных волокон, проходящих через поры в виде мостиков, постепенно заполняющих эти поры. Образуется пористая матрица, которая постепенно упрочняется и заполняется продуктами гидратации. Подвижность твердых частиц все больше снижается и цементное тесто схватывается. Продолжительность этой стадии около 1 сут [1.145].

В течение третьей стадии (твердения) происходит постепенное заполнение пор продуктами гидратации клинкерных минералов и уплотнение структуры цементного камня. Основную роль при этом играют трехкальциевый, а в более поздние сроки двухкальциевый силикаты. Основной компонент портландцементного камня – тоберморитовый гель – тонкодисперсные игольчатые и пластинчатые кристаллы гидросиликатов, близкие по составу природному минералу тобермориту. Свой вклад в формирование прочности цементного камня вносят и алюмоферриты кальция, образующие гидраты переменного состава  $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$  [1.145].

Основным свойством, характеризующим качество любого цемента, является его прочность (марка). Прочность цемента при сжатии варьируется от 30 до 60 МПа. Рост прочности происходит интенсивно лишь в первые 7 сут твердения. К 28 сут образцы цементный камень набирает примерно 90 % конечной прочности и дальнейшее твердение их резко замедляется [1.149].

Следует отметить, что использование портландцемента в чистом виде для отверждения ЖРО не приводит к получению компаунда, удовлетворяющего нормативным требованиям (зачастую из-за низкой прочности фиксации

радионуклидов). Для улучшения свойств матричного материала в портландцемент обычно добавляют материалы, обладающие сорбционными свойствами, например, глины и алюмосиликаты [1.146, 1.150].

#### **1.4 Полимерные органические вяжущие материалы**

Согласно литературным сведениям среди органических полимерных материалов для иммобилизации ОЖРО наиболее широко используются фенолформальдегидные [1.123], полиэфирные [1.136 – 1.138] и эпоксидные [1.131 – 1.134] смолы.

Фенолформальдегидные смолы представляют собой многочисленную группу доступных и широко распространенных полимеров. Они образуются при взаимодействии фенолов с альдегидами в присутствии кислых и щелочных катализаторов. В зависимости от соотношения исходных реагентов и условий поликонденсации можно получить смолы с различными свойствами: термореактивные (резольные) или термопластичные (новолачные). При нормальной температуре фенолформальдегидные смолы представляют собой прозрачную, твердую и очень хрупкую массу, при температуре от 60 до 100 °С переходят в вязкотекучее состояние [1.151].

В качестве отвердителей резольных смол широко используют серную кислоту, керосиновый контакт Петрова, сульфокислоты. Реже используют фосфорную, соляную и органические кислоты. Новолачные смолы переводят в неплавкое и нерастворимое состояние, обрабатывая формальдегидом, параформом, гексаметилентетрамином. Отверждение новолачных смол чаще производят с помощью гексаметилентетрамина при повышенных температурах.

В качестве связующих можно использовать ненасыщенные полиэфирные, цепи которых имеют двойные связи. В результате раскрытия в определенных условиях этих связей линейные молекулы полиэфирного мономера соединяются друг с другом или с молекулами ненасыщенных мономеров, образуя трехмерную структуру [1.152].

Ненасыщенные полиэфирные смолы получают конденсацией непредельных кислот (малеиновой, фумаровой или метакриловой) с гликолями (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль) или конденсацией смесей непредельных и насыщенных кислот (фталевой, адипиновой или себациновой) с

гликолями. Присутствия одних непредельных кислот в реакционной смеси недостаточно, так как получаемая при этом смола после отверждения хрупкая.

Ненасыщенные полиэфиры применяют в смеси с каким-либо мономером (чаще со стиролом) и инициатором (обычно перекисного типа). Полиэфиры должны содержать ненасыщенные группы типа  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$  или  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , за счет которых протекает реакция полимеризации с введенным мономером.

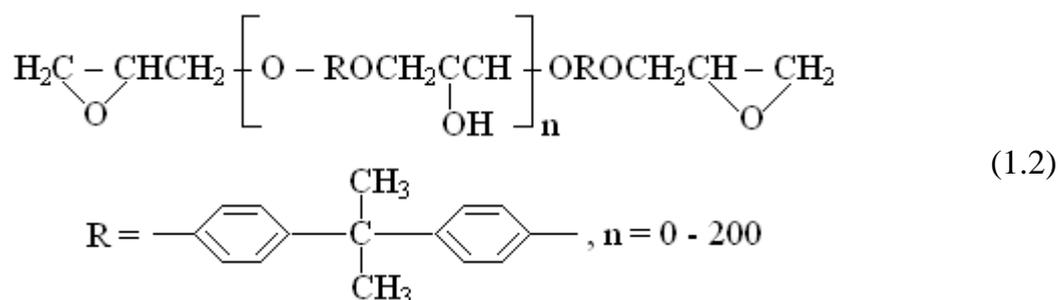
Эпоксидные полимеры являются одним из лучших видов связующих для большого числа наполнителей. Достоинствами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к большинству наполнителей, высокая химическая стойкость [1.156].

Эпоксидные смолы представляют собой линейные полимеры, формулы которых содержат эпоксигруппы



Большинство эпоксидных смол получают из эпихлоргидрина и дифенилолпропана. В зависимости от соотношения исходных реагентов они имеют молекулярную массу от 400 до 4500. Эпоксидные неотвержденные смолы термопластичны, имеют цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества [1.157].

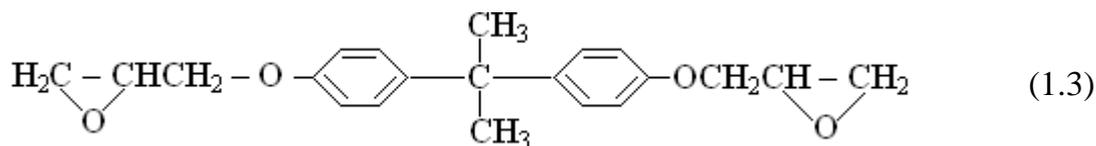
Наибольшее распространение получили диановые эпоксидные олигомеры, имеющие две эпоксидные группы, общая формула которых имеет вид



Эпоксидная смола имеет два типа функциональных групп (эпоксидные и гидроксидные), поэтому ее можно отверждать различными веществами, способными взаимодействовать с обеими типами групп [1.158].

В структурной формуле  $n$  указывает на число мономеров в полимере эпоксидной смолы (степень полимеризации эпоксидной смолы) и может достигать

25, но чаще всего встречаются эпоксидные смолы с n меньше 10. Примером является эпоксидная смола ЭД-20, структурная формула которой имеет вид

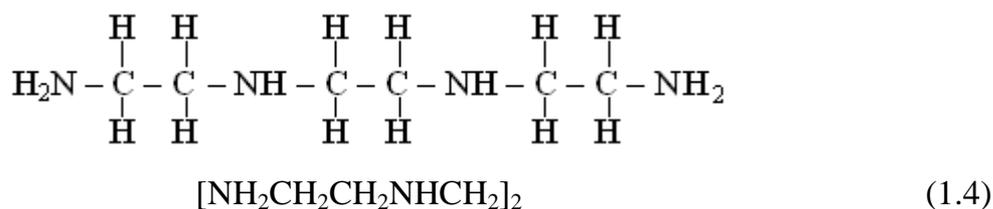


В результате взаимодействия с различными отвердителями линейные эпоксидные полимеры приобретают трехмерную структуру.

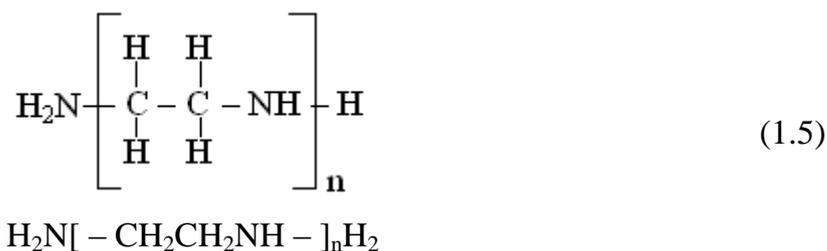
Отвердителями для эпоксидных смол могут быть амины, амиды, карбоновые кислоты и их ангидриды, изоцианаты, различные смолы и некоторые другие соединения. В отличие от фенольных, фурановых и других конденсационных смол эпоксидные твердеют без выделения побочных продуктов [1.159, 1.160].

Отвердители бывают двух видов: холодного и горячего отверждения. Отвердители холодного отверждения, такие как полиэтиленполиамин (ПЭПА), триэтилететрамин (ТЭТА), позволяют реализовать процесс отверждения смолы при комнатной температуре [1.152].

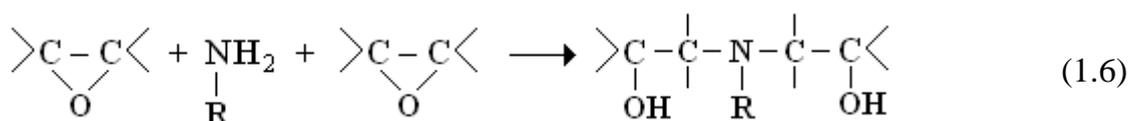
ТЭТА представляет собой прозрачную низковязкую жидкость, достаточно едкую, с резким запахом. При использовании ТЭТА очень важно точно соблюдать технологию. Структурная формула имеет вид



ПЭПА выглядит также как ТЭТА, но у ПЭПА амидных групп больше



ПЭПА хорошо работает при комнатных температурах, а также допускает мелкие отклонения от технологии. Процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами происходит по схеме



В реакцию с эпоксидными группами смолы, для ее отверждения, вступают амидные группы отвердителей. Приблизительный расход отвердителей обоих типов на смолу составляет 1 : 10. Несмотря на разную отверждающую способность ПЭПА и ТЭТА (у ПЭПА она выше), расход обоих отвердителей на смолу примерно одинаковый, т.к. согласно техническим условиям массовая доля собственно ПЭПА составляет лишь от 25 % до 35 % (остальное – «кубовый остаток»), а массовая доля ТЭТА составляет не менее 95 % [1.152].

### **Выводы по литературному обзору**

Проведенный анализ литературных источников показал, что существует ряд различных способов обращения с ОЖРО, большинство из которых применимы для смешанных отходов, содержащих незначительную долю органических компонентов. При этом можно выделить три основных подхода: 1) деструкция органических соединений; 2) очистка ОЖРО и повторное использование регенерата; 3) иммобилизация без переработки в матрицы различного типа.

Преимущество первых двух вариантов представляется в снижении объема отходов до 1000 раз. Также имеется ряд серьезных недостатков, ограничивающих реализацию этих методов: создание эффективной системы газоочистки при термической деструкции, отдельный сбор ЖРО по составу и характеру радиоактивных загрязнений, тестирование очищенного дистиллята на соответствие физико-химическим характеристикам. Следует отметить, что общим недостатком первых двух подходов является необходимость иммобилизации вторичных отходов (золы, кубового остатка, концентрата), т.е. процесс является двустадийным.

Последний подход позволяет максимально упростить процесс иммобилизации ОЖРО. Однако главным недостатком кондиционирования ОЖРО методами отверждения является невысокое наполнение матрицы органическими компонентами, что приводит к многократному увеличению объема РАО, подлежащих конечному хранению или захоронению.

Поэтому нужно поставить работу по усовершенствованию старых и поиску новых технологий, которую мы и провели в настоящей диссертации.

## **2 Объекты и методы исследования**

### **2.1 Объекты исследования**

Объектами исследования в работе являлись пористые материалы различной природы, перспективные для использования в качестве поглотителей органических отходов, на примере реальных радиоактивных отходов химико-металлургического производства – отработанном вакуумном масле (далее масло). Использовали следующие материалы (в скобках указан поставщик):

- оксид магния двух типов, отличающихся технологией синтеза: прокаливание карбонатных минералов - кальцинированный (Франция) и электролиз расплава карналлита (ОАО «Михайловский завод химических реактивов», г. Екатеринбург);
- аэросил - высокодисперсный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (ОАО «Реахим», г. Среднеуральск);
- таунит (ОАО «Комсомolec», г. Тамбов);
- синтетический полимер марки N910 (Polymer Technology Nochar, США);
- активированные угли, полученные методом газофазного осаждения в процессе лучевой обработки отходов деревообрабатывающего производства. Для этого сырье (целлюлоза, лигнин или древесина) нагревалось пучком ускоренных электронов от линейного ускорителя типа УЭЛВ-10-10Т (энергия 8 МэВ) при атмосферном давлении в потоке пропан-бутановой смеси.

### **2.2 Определение параметров пористой структуры материалов**

Параметры пористости материалов определяли с использованием сорбционного весового метода. Изотермы адсорбции паров бензола определялись при 293 К на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами чувствительностью ~ 20 мкг при нагрузке до 0,2 г в диапазоне относительных давлений от  $10^{-4}$  до 1,0. Предварительная подготовка образцов состояла в их вакуумировании при 293 К и давлении  $10^{-3}$  Па до достижения постоянной массы.

Для определения параметров микропористой структуры применена теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) и ее основное уравнение – уравнение Дубинина-Радушкевича (ДР) [2.1 – 2.4]:

$$a = a_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

где  $a$  – величина адсорбции паров бензола, моль/г;

$a_0$  – предельная величина адсорбции, моль/г;

$A$  – дифференциальная молярная работа адсорбции, кДж/моль;

$E_0$  – характеристическая энергия адсорбции паров бензола, кДж/моль;

$\beta$  – коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров, в данном случае  $\beta = 1$ .

Дифференциальная молярная работа адсорбции  $A$ , вычислена по уравнению:

$$A = R \cdot T \cdot \ln(P/P_S) \quad (2.2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,3 Дж/(моль · К);

$T$  – температура, К;

$P/P_S$  – относительное давление паров бензола.

Уравнение (2.1) применимо для описания изотерм адсорбции в интервале малых и средних давлений ( $P/P_S$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 0,3) на адсорбентах с однородной микропористой структурой и может быть приведено к виду:

$$\ln a = \ln a_0 - A^2/E_0^2 \quad (2.3)$$

В таком виде уравнение ТОЗМ является уравнением прямой линии, если функцией считать  $\ln a$ , а аргументом –  $A^2$ . Для определения значений  $E_0$  и  $a_0$  для каждого образца построены графики зависимости  $\ln a$  от  $A^2$ . По угловому коэффициенту прямой, равному  $-1/E_0^2$ , и величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при  $A^2 = 0$  и равного  $\ln a_0$ , рассчитывали  $E_0$  и  $a_0$ .

Для оценки размеров микропор, исходя из модели щелевидной микропоры с ограниченными боковыми стенками, использовано соотношение [2.5]:

$$k = E_0 \cdot x_0 \quad (2.4)$$

где  $k$  – постоянная, являющаяся энергетической характеристикой микропор, равна 10 кДж·нм·моль<sup>-1</sup>;

$x_0$  – полуширина, нм.

Объем микропор  $W_0$ , см<sup>3</sup>/г, определяли из соотношения:

$$a_0 = \frac{W_0}{\nu} \quad (2.5)$$

где  $v$  – мольный объем адсорбата, равный 88,78 см<sup>3</sup>/моль.

Предельный объем сорбирующих пор  $V_s$ , см<sup>3</sup>/г, рассчитывали по уравнению:

$$a_s = \frac{V_s}{v} \quad (2.6)$$

где  $a_s$  – величина адсорбции паров бензола при  $P/P_s = 1$ , моль/г.

Объем мезопор  $V_{me}$ , см<sup>3</sup>/г, определяли по уравнению:

$$V_{me} = V_s - W_0 \quad (2.7)$$

Удельная поверхность мезопор определена методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) и сравнительным методом [2.6, 2.7].

Согласно стандартному методу величина адсорбции для каждой точки изотермы в области до начала капиллярной конденсации может быть представлена в виде:

$$a_{\text{эксп.}} = a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} = a_{\text{ми}} + \gamma S_{\text{ме}} \quad (2.8)$$

где  $a_{\text{ми}}$  – адсорбция в микропорах, ммоль/г;

$a_{\text{ме}}$  – адсорбция на поверхности мезопор;

$S_{\text{ме}}$  – удельная поверхность мезопор, м<sup>2</sup>/г;

$\gamma$  – величина адсорбции на единице поверхности мезопор, соответствующая стандартной изотерме адсорбции, моль/м<sup>2</sup>.

Уравнение (2.8) справедливо для полимолекулярной адсорбции на поверхности мезопор, продолжающейся после заполнения микропор, и позволяет рассчитывать значения  $a_{\text{ми}}$  и  $S_{\text{ме}}$  путем построения графической зависимости  $a_{\text{эксп.}}$  от  $\gamma$ , которую называют сравнительным графиком. В качестве стандартной изотермы адсорбции использовали значения абсолютных величин адсорбции паров бензола на графитированной саже (7,6 м<sup>2</sup>/г) [2.6].

Теория БЭТ устанавливает следующую зависимость между  $a$  и  $P/P_s$ :

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot (P/P_s)}{[1 + (C-1) \cdot (P/P_s)] \cdot [1 - P/P_s]} \quad (2.9)$$

где  $a_m$  – адсорбционная емкость насыщенного монослоя, моль/г;

$C$  – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое.

Уравнение (2.9) можно привести к виду:

$$\frac{(P/P_s)}{[1 - P/P_s] \cdot a} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{C} \cdot \frac{1}{a_m} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (2.10)$$

В таком виде уравнение БЭТ является уравнением прямой линии, если функцией считать величину, стоящую слева, а аргументом -  $P/P_S$ .

Для определения удельной поверхности по методу БЭТ строили график зависимости  $(P/P_S)/[(1 - P/P_S) \cdot a]$  от  $P/P_S$ . По угловому коэффициенту прямой, равному  $C \cdot I / (C \cdot a_m)$ , и величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при  $P/P_S = 0$  и равного  $I / (a_m \cdot C)$ , рассчитывали  $a_m$ .

Удельную поверхность  $S$ ,  $\text{см}^2/\text{г}$ , вычисляли по формуле:

$$S = S_0 \cdot a_m \cdot Na \quad (2.11)$$

где  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой бензола в заполненном монослое, равная  $0,49 \text{ нм}^2$ .

$Na$  – число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Для определения полуширины мезопор  $x$ ,  $\text{нм}$ , использовали соотношение:

$$x = V_{\text{ме}} / S \cdot 10^3 \quad (2.12)$$

### **2.3 Методика определения поглощающей способности материалов**

Для определения поглощающей способности материалов в навеску материала последовательно вносили небольшое количество отработанного вакуумного масла марки ВМ-4 (10 % от массы материала-поглотителя). Смесь тщательно перемешивали и выдерживали не менее 2 ч. По истечении указанного времени определяли наличие или отсутствие свободной фазы масла на поверхности материала. Внесение масла продолжалось до тех пор, пока на поверхности материала не появлялось масло.

### **2.4 Методика отверждения масел**

Отверждение отработанного масла проводили следующим образом. На основании величины поглощающей способности материала готовили его смесь с маслом с определенным массовым соотношением, которую выдерживали на воздухе не менее одних суток. Следует подчеркнуть, что в получаемой смеси масло должно быть полностью сорбировано материалом, т.е. свободная фаза масла отсутствует.

В качестве неорганического матричного материала использовали смесь, состоящую из портландцемента (ПЦ) марки 400 (94,7 %), бентонита (5 %) и суперпластификатора С-3 (0,3 %). После смешения всех компонентов и добавления воды цементное тесто перемешивали до получения однородной массы, затем вводили

материал с сорбированным маслом. Полученную смесь тщательно перемешивали и оставляли твердеть в форме. Формы с образцами выдерживались в эксикаторе в воздушно-влажной атмосфере при  $20 \pm 5$  °С в течение 28 сут.

В качестве органического матричного материала использовали смесь эпоксиодно-диановой смолы марки ЭД-20 и отвердителя аминного типа - полиэтиленполиамина с массовым соотношением между этими компонентами 10 : 1. Включение масла в полимерную матрицу проводилось последовательным способом, который предполагал поэтапное смешивание материала, содержащего адсорбированное масло, со смолой, а после перемешивания – с отвердителем. Полученную смесь тщательно перемешивали и оставляли твердеть в форме. Формы с образцами выдерживались в воздушной атмосфере при  $20 \pm 5$  °С в течение 14 сут.

Спустя одни сутки, после полного затвердевания образца, определяли наличие несвязанного масла на поверхности. Величину маслоотделения вычисляли как отношение массы выделившегося масла к массе масла, внесенного в образец, в процентном выражении.

После извлечения образца из формы определяли его массу и его размеры для расчета содержания масла, локализованного в компаунде, и плотности компаунда  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>. Массовую долю масла в образце (маслонаполнение)  $\omega$ , % вычисляли по уравнению:

$$\omega = \frac{m_m}{M} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

где  $m_m$  – масса масла, локализованного в композите, г;

$M$  – масса образца, г.

## **2.5 Методика тестирования компаундов на соответствие нормативным требованиям**

### **2.5.1 Испытания на прочность на сжатие**

Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе со скоростью перемещения активного захвата 10 мм/мин (скорость деформации составляла  $0,008$  с<sup>-1</sup>) согласно ГОСТ 310.4 [2.8].

## 2.5.2 Испытания на химическую стойкость (выщелачивание)

Испытания по выщелачиванию масла и радионуклидов из образцов цементных и полимерных компаундов проводили согласно ГОСТ Р 52126 [2.9]. Образцы размером 2×2×2 см (площадь открытой геометрической поверхности около 24 см<sup>2</sup>) помещали в колбы, заливали 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Испытания проводили при температуре плюс 25 °С. Среду выщелачивания периодически заменяли свежей. Среду выщелачивания после замены подкисляли 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты для исключения сорбции радионуклидов на стенках колбы. Общая длительность испытаний составляла 90 сут.

На основании результатов измерения концентрации масла и удельной активности сред выщелачивания измеряли скорость и степень выщелачивания компонентов.

Скорость выщелачивания  $R$ , г/(см<sup>2</sup>·сут), вычисляли по уравнению:

$$R = \frac{m_{\Delta t}}{m_{0,\Delta t} \cdot S_{уд} \cdot \Delta t}, \quad (2.14)$$

где  $m_{\Delta t}$  – масса (активность) компонента, вымытого из компаунда за промежуток времени  $\Delta t$ , г (Бк);

$m_{0,\Delta t}$  – начальная масса (активность) компонента в компаунде для данного промежутка времени  $\Delta t$ , г/г (Бк/г);

$S_{уд}$  – геометрическая площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;

$\Delta t$  – промежуток времени между сменами среды выщелачивания, сут.

Степень выщелачивания компонентов из образца  $S$ , %, вычисляли по уравнению:

$$S = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

где  $m$  – общее количество компонента, вымытое из образца на  $n$ -е сутки, г (Бк);

$m_0$  – начальное количество компонента в компаунде, г (Бк).

При расчете усредненной скорости выщелачивания за 90 сут в качестве  $m_{\Delta t}$  брали суммарную активность, вышедшую из образца за весь период испытаний, промежуток времени выщелачивания  $\Delta t$  принимали равным 90 сут.

### **2.5.3 Испытания на прочностную устойчивость к длительному пребыванию в воде**

Испытания образцов компаунда на прочностную устойчивость к длительному пребыванию в воде проводили согласно [2.9]. Образцы размером 2×2×2 см помещали в колбы, заливали 100 мл дистиллированной воды. Испытания проводили при температуре плюс 25 °С. Контактный раствор в течение всего периода испытаний не заменяли. Продолжительность контакта образцов с водой составляла 90 сут. По истечении этого срока образцы извлекали, выдерживали на воздухе в течение суток, измеряли массу и подвергали испытанию на прочность на сжатие (аналогично п. 2.5.1).

По разнице масс образцов до и после контакта с водой рассчитывали потерю массы  $dm$ , %, по уравнению:

$$dm = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \cdot 100 \% , \quad (2.16)$$

где  $M_0$  – масса образца до испытаний;

$M_i$  – масса образца после испытаний.

Аналогичным образом рассчитывали изменение прочности в результате контакта с водой (снижение прочности согласно [2.9] должно быть не более 25 %).

### **2.5.4 Испытания на радиационную стойкость**

Испытания на радиационную стойкость проводили, облучая образцы цементного и полимерного компаунда в установке «Исследователь» источником гамма-излучения на основе  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы 0,354 Гр/с в течение 33, 66 и 99 сут (значения поглощенной дозы радиационного воздействия составили 1, 2 и 3 МГр соответственно). По окончании облучения определяли прочность образцов на сжатие (аналогично п. 2.5.1). По результатам измерений оценивали изменение прочности в результате облучения относительно контрольных образцов. Поскольку в ГОСТ не прописаны условия облучения, испытания проводили для герметично запакованных образцов, т.е. образцы не контактировали с окружающим воздухом.

## **2.6 Описание методов анализа, использованных в работе**

### **2.6.1 Определение радиохимического состава масла и растворов**

Измерения радиоактивного загрязнения масла проводились по методике [2.10], основанной на получении зольного остатка методом выжигания.

Удельную активность суммы альфа-излучающих нуклидов определяли методом прямого измерения потока излучений, испускаемых источниками с учетом объема вещества, внесенного в источник. Измерения проводили на радиометрах типа NRR-610 и S5 XLB Tennelec согласно [2.11].

### **2.6.2 Определение содержания масла в среде выщелачивания**

Определение концентрации масла в среде выщелачивания проводили согласно [2.12] посредством экстракции масла из водной фазы четыреххлористым углеродом и последующим определением массовой концентрации масла методом инфракрасной спектроскопии. В пробу объемом  $200 \text{ см}^3$ , состоящую из среды выщелачивания и смывов со стенок посуды, добавляли  $10 \text{ см}^3$  четыреххлористого углерода и встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз водный раствор сбрасывали, а органический - фильтровали и анализировали на спектрофотометре.

По интенсивности полосы поглощения (оптической плотности), соответствующей валентным колебаниям группы  $-\text{C}=\text{O}$  при волновом числе  $2928 \text{ см}^{-1}$ , определяли концентрацию масла по градуировочному графику, который строили, используя государственный стандартный образец состава нефтепродуктов.

### **2.6.3 Определение химического состава материалов**

Элементный состав порошковых материалов определяли методом сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофлуоресцентный анализ проб проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе состава вещества «ReSPEКТ», предназначенном для экспрессного определения массовой концентрации элементов. Измерения легких элементов (Si, Mg) проводили, возбуждая пробу излучением рентгеновской трубки с Ti анодом (напряжение 7 кВ, ток 0,05 мА), с вакуумом. Время анализа составляло 300 с. Определение содержания элементов проводили с регрессией по эталонам.

### 3 Экспериментальная часть

#### 3.1 Результаты инвентаризации масел, накопленных на химико-металлургическом производстве

Общий объем накопленных масел составил около 10400 л, из которых около 4820 л образовалось на урановом производстве и 2030 л – на плутониевом. Доля «чистых» масел значительна – 34 % от общего объема масел, хранящихся на территории предприятия (около 3550 л). Удельная активность альфа-излучающих радионуклидов в таком масле составила менее 13 Бк/кг (предел обнаружения).

Согласно результатам инвентаризации произведена классификация накопленных масел на три категории:

- менее 100 Бк/кг (могут неограниченно использоваться);
- выше 100 Бк/кг, но менее МЗУА (направляются в места захоронения промышленных отходов);
- выше МЗУА (относятся к категории РАО).

На рис. 3.1 а представлена диаграмма, показывающая долю накопленных масел, относящихся к каждой категории. Характеристика категорий представлена на рис. 3.1 б и в таблице 3.1.

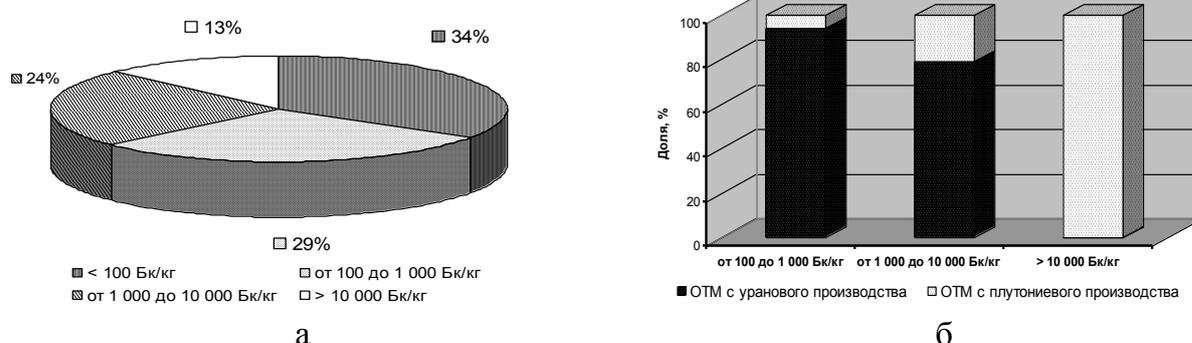


Рис. 3.1 – Доля накопленных масел в зависимости от удельной активности альфа-излучающих нуклидов

Табл. 3.2 – Характеристика категорий ОТМ

Тип масла	Средняя удельная активность альфа-излучающих нуклидов для категории, Бк/кг			
	< 100 Бк/кг	От 100 до 1000 Бк/кг	От 1000 до 10000 Бк/кг	> 10000 Бк/кг
Чистое ОТМ	< 13	-	-	-
ОТМ с уранового производства	-	380	2080	-
ОТМ с плутониевого производства	-	600	1570	480800

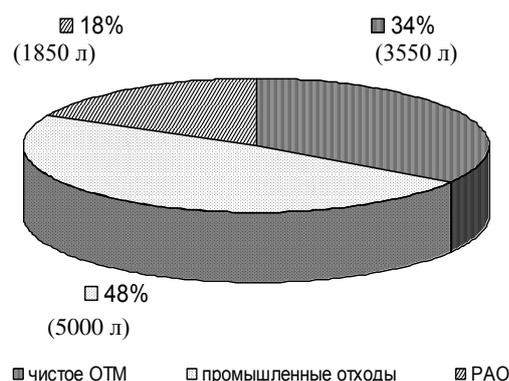


Рис. 3.2 – Доля накопленных масел, относящихся к РАО

Доля масел, относящихся к категории РАО, составляет около 18 % или 1850 л общего объема накопленных отработанных масел (рис. 3.2). Данная группа отходов представлена маслами с плутониевого производства (величина МЗУА для изотопов плутония составляет  $10^3$  Бк/кг), из которых около 5 % в 1,5 раза превышают нормативное значение, а 13 % существенно превышают норматив – примерно в 500 раз. Следует отметить, что поскольку для изотопов урана МЗУА составляет  $10^4$  Бк/кг, весь объем накопленных масел с уранового производства относится к категории промышленных отходов.

Полученные результаты необходимо учитывать при разработке способов обращения с отработанными вакуумными маслами. В частности при отверждении масел с уранового производства, учитывая более чем двукратное увеличение объема отходов при отверждении (в зависимости от типа матрицы), твердые отходы будут относиться к категории промышленных отходов. В случае отверждения отработанных масел плутониевого производства, получающиеся ТРО будут относиться к категории САО.

### 3.2 Изучение физико-химических и сорбционных свойств пористых материалов

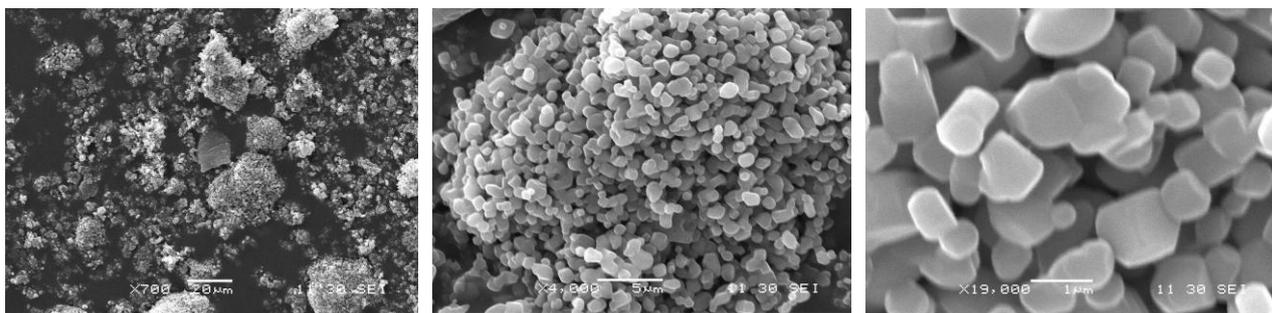
Согласно проведенному литературному поиску, синтетические углеродные наноматериалы (такие как, таунит) благодаря своей структуре обладают целым рядом уникальных свойств, обуславливающих их применение в различных областях промышленности, в т. ч. в качестве сорбентов в технологии водоочистки. Не менее перспективными в адсорбционных процессах считаются угли, получаемые методом газофазного осаждения в процессе электронно-лучевой обработки отходов деревообрабатывающего производства. Оксиды металлов и

неметаллов, являясь недорогими и широко доступными материалами с развитой поверхностью, также могут рассматриваться в качестве поглотителей. В зарубежных исследованиях указывается на эффективность использования синтетического полимера марки N910 для поглощения нефтепродуктов и масел.

В качестве поглотителей масла рассматривали все перечисленные материалы, которые условно можно разделить на следующие группы:

- оксиды металлов и неметаллов ( $MgO$ ,  $SiO_2$ );
- углеродные материалы (таунит и угли (из целлюлозы – уголь 1, лигнина – уголь 2, древесины – уголь 3));
- синтетический полимер (N910).

Оксид магния представляет собой легкий, рыхлый порошок белого цвета. Размер частиц составляет несколько микрометров. В работе использовали оксид магния двух типов, отличающихся технологией синтеза. Первый получают при прокаливании карбонатных минералов, второй – электролизом расплава карналлита (рис. 3.3).



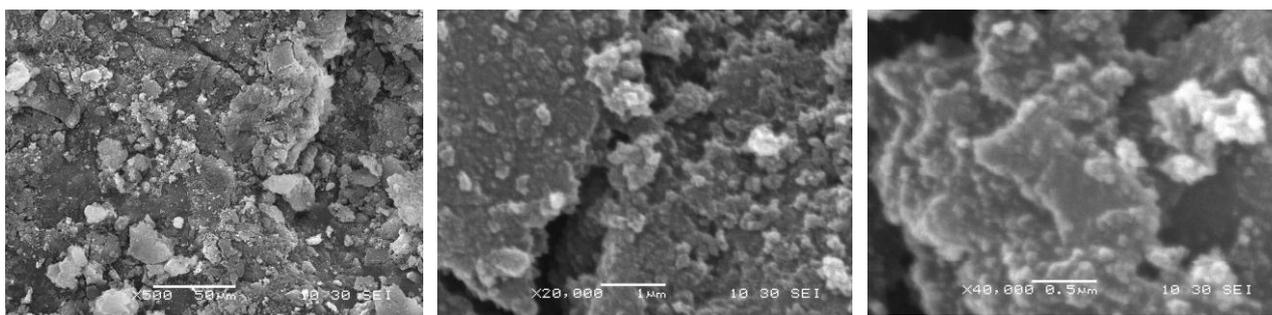
20 мкм

5 мкм

1 мкм

Рис. 3.3 – Электронная микрофотография частиц оксида магния

Аэросил - высокодисперсный диоксид кремния ( $SiO_2$ ), состоит из частиц размером менее 1 мкм. Аэросил получают взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния с парами воды (рис. 3.4).



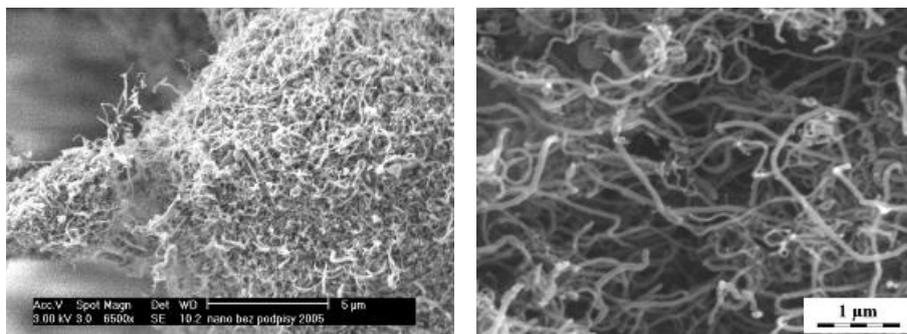
50 мкм

1 мкм

0,5 мкм

Рис. 3.4 – Электронная микрофотография частиц аэросила

Таунит - углеродный материал, представляющий собой многослойные нитевидные образования преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом (наружный диаметр от 20 до 60 нм, внутренний – от 10 до 20 нм, длина от 2 до 10 мкм). Рассмотрение материала с меньшим увеличением приближает нас к восприятию УНМ как сыпучего порошка черного цвета в виде отдельных агломератов (гранул) микрометрических размеров (рис. 3.5).



5 мкм

1 мкм

Рис. 3.5 – Электронная микрофотография частиц таунита

В работе также использовали полимер нового поколения, выпускаемый фирмой Polymer Technology Nochar. Полимер марки N910 предназначен для поглощения радиоактивных масел, органических веществ, углеводов с последующим включением в матричный материал [3.1]. Электронная микрофотография частиц полимера N910 представлена на рис. 3.6.



Рис. 3.6 – Электронная микрофотография частиц полимера N910

Для адсорбции масел также весьма перспективным представляется использование углей, полученных методом газофазного осаждения в процессе лучевой обработки отходов деревообрабатывающего производства. Для этого сырье (целлюлоза, лигнин или древесина) нагревалось пучком ускоренных электронов от линейного ускорителя типа УЭЛВ-10-10Т (энергия 8 МэВ) при

атмосферном давлении в потоке пропан-бутановой смеси. Уголь образовывался при температуре около 400 °С, когда завершалась отгонка парообразных продуктов деструкции сырья. Согласно результатам энергодисперсионного анализа остаточное содержание кислорода составило от 7 до 17%. Электронные микрофотографии образцов углей представлены на рис. 3.7 – 3.9.

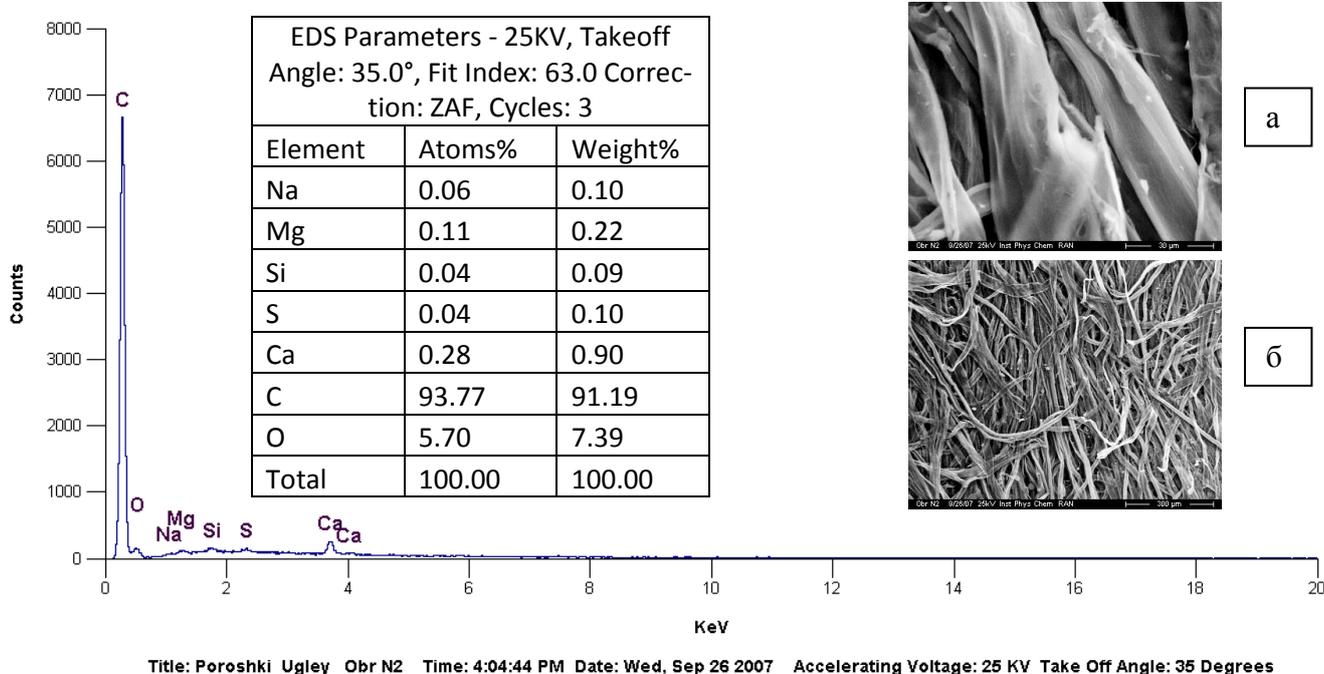


Рис. 3.7. – Микрофотография образца уголь 1: сырье – целлюлоза, мощность дозы – 3 кГр/с (расширение а.- 30 мкм; б.- 300 мкм)

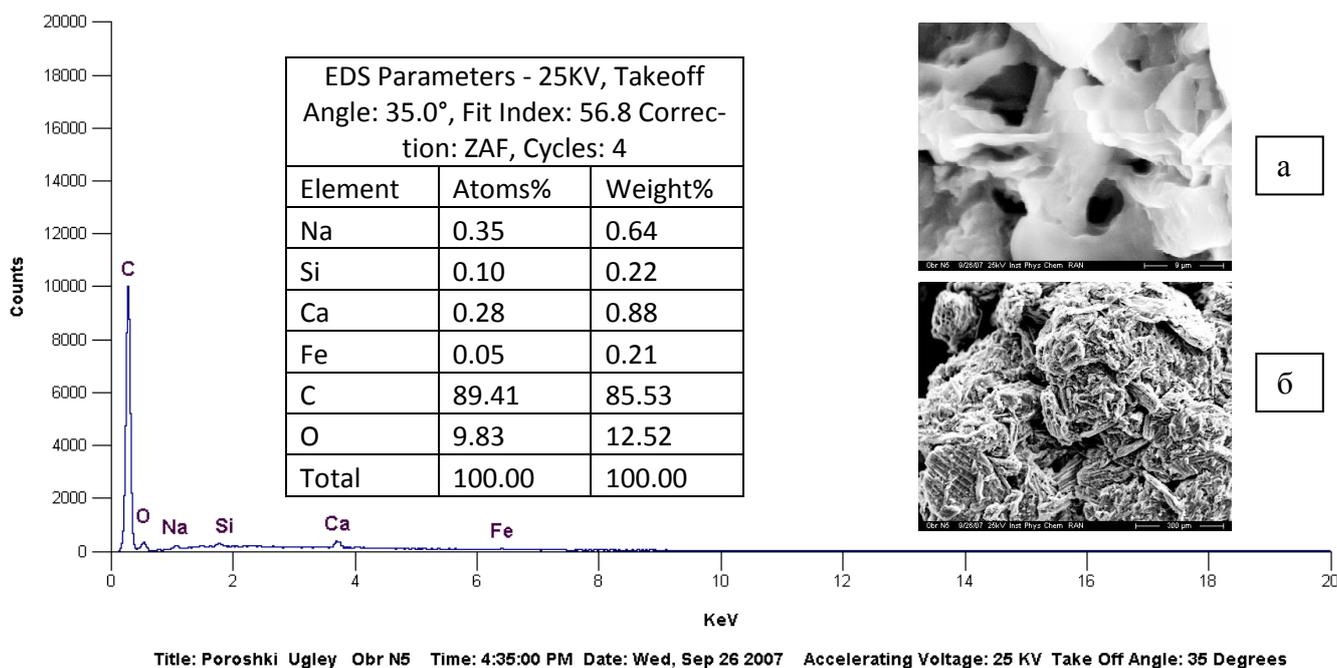


Рис. 3.8. – Микрофотография образца уголь 2: сырье – лигнин, мощность дозы – 3 кГр/с (расширение а.- 9 мкм; б.- 300 мкм)

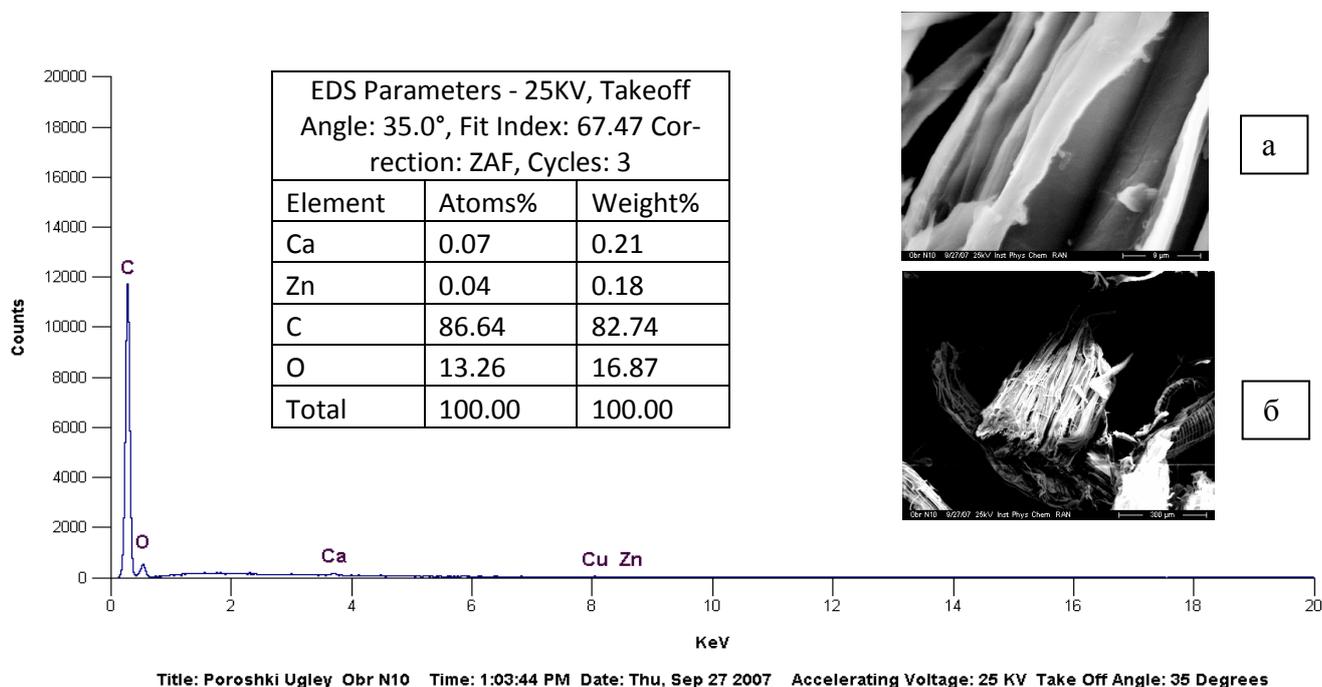


Рис. 3.9. – Микрофотография образца уголь 3: сырье – древесина, мощность дозы – 3 кГр/с (расширение а.- 9 мкм; б.- 300 мкм)

Адсорбционные свойства материала определяются двумя основными параметрами: величиной поверхности и пористостью (или объемом пор). Макропоры, эффективные радиусы которых свыше 100 – 200 нм, и мезопоры, эффективные радиусы которых лежат в интервале от 1,5 – 1,6 до 100 – 200 нм, служат транспортными путями для адсорбируемых молекул. Основная роль в адсорбционных процессах принадлежит микропорам, которые соизмеримы по размерам с адсорбируемыми молекулами. К микропорам относятся поры с  $x < 0,6 - 0,7$  нм и более крупные их разновидности, называемые супермикропорами, с  $0,6 - 0,7 < x < 1,5 - 1,6$  нм. Характер микропористости обусловлен строением первичной структуры материала [3.2 – 3.4]. Параметры микро- и мезопор могут быть рассчитаны по изотермам адсорбции.

Экспериментальные данные по изотермам адсорбции паров бензола, полученные по описанной выше методике, приведены в табл. 3.2 – 3.9. Изотермы представлены на рис. 3.10 – 3.12.

Табл. 3.2 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце таунит

№	P/P <sub>S</sub> *	a <sup>**</sup> , ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	9.67·10 <sup>-4</sup>	0.118	9	0.339	0.721
2	3.66·10 <sup>-3</sup>	0.177	10	0.440	0.877
3	9.62·10 <sup>-3</sup>	0.223	11	0.558	0.969
4	1.66·10 <sup>-2</sup>	0.274	12	0.684	1.201
5	4.42·10 <sup>-2</sup>	0.379	13	0.793	1.475
6	9.40·10 <sup>-2</sup>	0.459	14	0.907	1.884
7	0.185	0.535	15	0.975	2.507
8	0.300	0.641	16	1.00	3.009

\* Относительное давление паров бензола.  
\*\* Величина адсорбции паров бензола.

Табл. 3.3 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце MgO (электрол.)

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	1.19·10 <sup>-3</sup>	0.041	8	0.397	0.203
2	4.06·10 <sup>-3</sup>	0.045	9	0.521	0.235
3	7.39·10 <sup>-3</sup>	0.048	10	0.681	0.308
4	3.15·10 <sup>-2</sup>	0.054	11	0.799	0.502
5	8.97·10 <sup>-2</sup>	0.076	12	0.918	0.994
6	0.166	0.114	13	0.974	1.715
7	0.289	0.152	14	1.00	2.211

Табл. 3.4 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце MgO (кальц.)

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	1.19·10 <sup>-3</sup>	0.008	8	0.397	0.075
2	4.06·10 <sup>-3</sup>	0.017	9	0.521	0.083
3	7.39·10 <sup>-3</sup>	0.025	10	0.681	0.092
4	3.15·10 <sup>-2</sup>	0.033	11	0.799	0.100
5	8.97·10 <sup>-2</sup>	0.042	12	0.918	0.200
6	0.166	0.050	13	0.974	0.259
7	0.289	0.067	14	1.00	0.292

Табл. 3.5 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце аэросил

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	1.86·10 <sup>-3</sup>	0.183	10	0.602	1.645
2	7.39·10 <sup>-3</sup>	0.323	11	0.714	2.011
3	1.77·10 <sup>-2</sup>	0.366	12	0.795	2.391
4	4.79·10 <sup>-2</sup>	0.506	13	0.872	3.136
5	8.79·10 <sup>-2</sup>	0.534	14	0.947	4.655
6	0.229	0.886	15	0.983	6.919
7	0.263	0.900	16	0.994	9.014
8	0.379	1.167	17	1.00	13.753
9	0.475	1.336			

Табл. 3.6– Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце N910

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	$1.86 \cdot 10^{-3}$	0.072	10	0.602	2.564
2	$7.39 \cdot 10^{-3}$	0.246	11	0.714	3.651
3	$1.77 \cdot 10^{-2}$	0.261	12	0.795	4.853
4	$4.79 \cdot 10^{-2}$	0.275	13	0.872	6.591
5	$8.79 \cdot 10^{-2}$	0.319	14	0.947	9.836
6	0.229	0.550	15	0.983	13.414
7	0.263	0.753	16	0.994	16.095
8	0.379	1.275	17	1.00	19.296
9	0.475	1.898			

Табл. 3.7 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце уголь 1

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	$2.18 \cdot 10^{-3}$	0.035	9	0.294	0.241
2	$7.39 \cdot 10^{-3}$	0.045	10	0.428	0.244
3	$2.21 \cdot 10^{-2}$	0.049	11	0.554	0.258
4	$3.06 \cdot 10^{-2}$	0.066	12	0.637	0.293
5	$5.87 \cdot 10^{-2}$	0.080	13	0.731	0.374
6	0.109	0.125	14	0.891	0.501
7	0.125	0.195	15	0.958	0.541
8	0.204	0.223	16	1.00	0.597

Табл. 3.8 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце уголь 2

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0.008	9	0.425	0.105
2	$3.66 \cdot 10^{-3}$	0.012	10	0.521	0.121
3	$1.06 \cdot 10^{-2}$	0.016	11	0.680	0.161
4	$3.78 \cdot 10^{-2}$	0.031	12	0.791	0.196
5	$4.88 \cdot 10^{-2}$	0.061	13	0.902	0.223
6	$8.05 \cdot 10^{-2}$	0.086	14	0.938	0.480
7	0.195	0.094	15	1.00	0.533
8	0.276	0.098			

Табл. 3.9 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) на образце уголь 3

№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г	№	P/P <sub>S</sub>	a, ммоль/г
	Адсорбция				
1	$2.18 \cdot 10^{-3}$	0.011	9	0.294	0.066
2	$7.39 \cdot 10^{-3}$	0.022	10	0.428	0.077
3	$2.21 \cdot 10^{-2}$	0.033	11	0.554	0.088
4	$3.06 \cdot 10^{-2}$	0.033	12	0.637	0.095
5	$5.87 \cdot 10^{-2}$	0.042	13	0.731	0.115
6	0.109	0.048	14	0.891	0.171
7	0.125	0.050	15	0.958	0.208
8	0.204	0.055	16	1.00	0.241

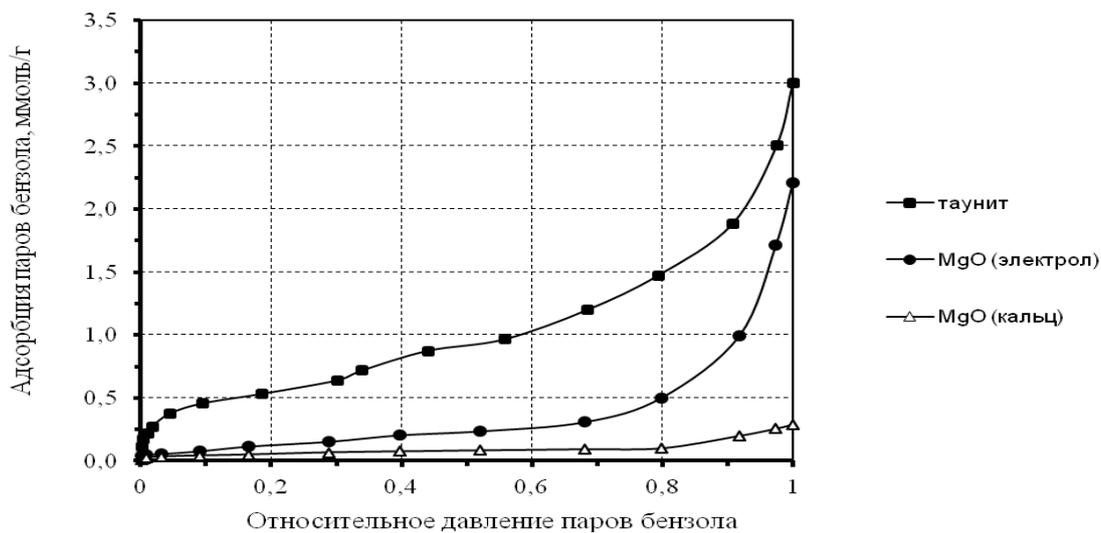


Рис. 3.10 – Изотермы адсорбции паров бензола образцами таунит, MgO

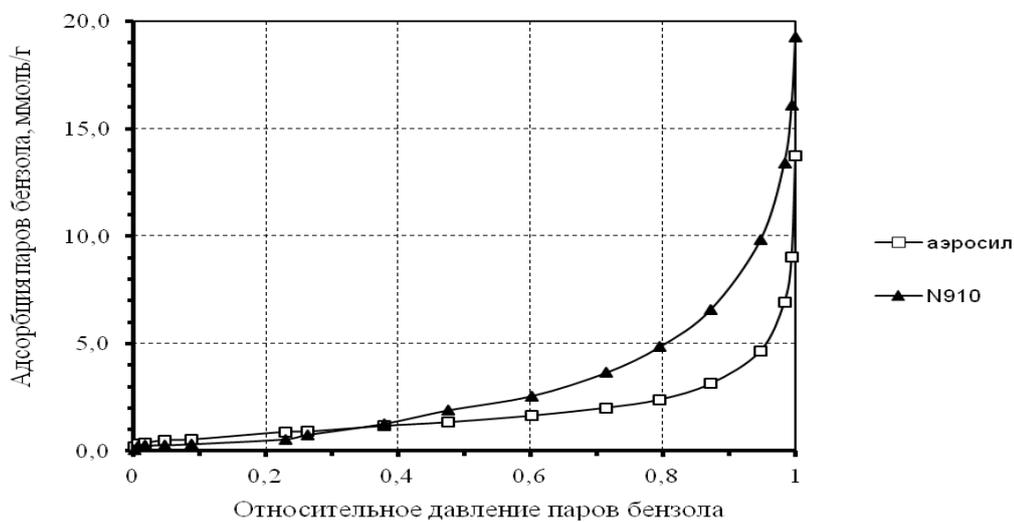


Рис. 3.11 – Изотермы адсорбции паров бензола образцами аэросил, N910

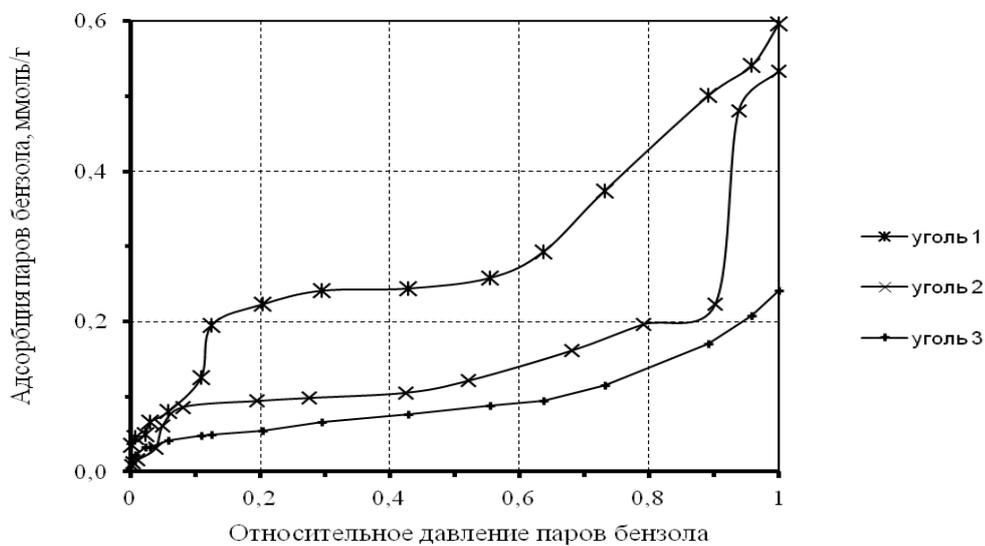


Рис. 3.12 – Изотермы адсорбции паров бензола образцами углей

Изотермы, представленные на рис. 3.10 и 3.11, отвечают IV типу согласно классификации IUPAC [3.5] и характерны для мезопористых адсорбентов. Выпуклая форма изотерм адсорбции в области малых относительных давлений (до  $P/P_s \sim 0,1$ ), позволяет идентифицировать эти образцы как содержащие микропористую структуру.

В отличие от рассмотренных графиков зависимостей, изотермы, представленные на рис. 3.12, отвечают II типу согласно классификации IUPAC и присущи непористым твердым телам или макропористым адсорбентам.

Подставив значения величин адсорбции паров бензола в уравнение ДР, приведенное к линейной форме, были получены зависимости величины адсорбции паров бензола от дифференциальной мольной работы адсорбции:  $\ln a$  от  $A^2$  (рис. 3.13).

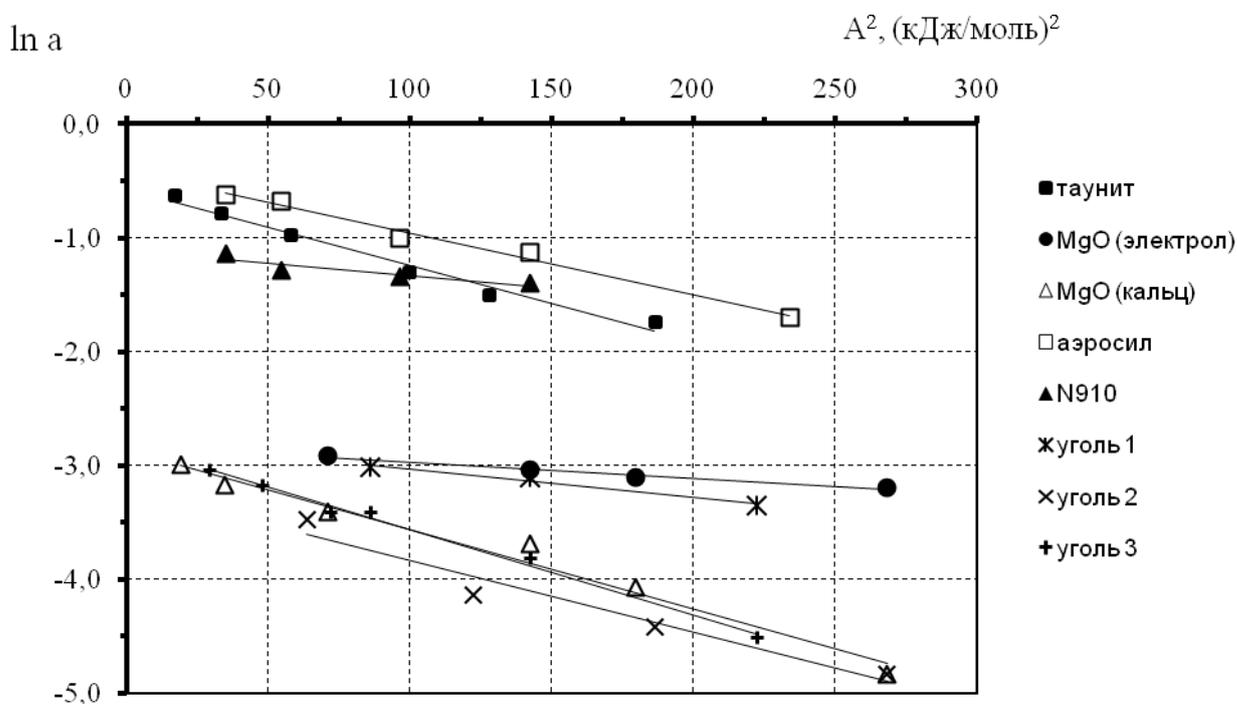


Рис. 3.13 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) в координатах линейного уравнения ДР

Как видно из рис. 3.13 для всех образцов наблюдается линейность в широком интервале давлений, что характерно адсорбентам с однородной микропористой структурой. Следует отметить, что для всех образцов графики расположены в отрицательной части  $\ln a$ , это означает, что объем микропор невелик.

По уравнениям линий тренда, описывающих полученные зависимости (табл. 3.10), рассчитаны характеристическая энергия адсорбции паров бензола

( $E_0$ , кДж/моль) и предельная величина адсорбции ( $a_0$ , моль/г). Близость величин достоверности аппроксимации к единице свидетельствует о пригодности линейной функции для описания зависимости  $\ln a$  от  $A^2$ . Полученные значения  $a_0$  и  $E_0$  позволили рассчитать объем микропор ( $W_0$ , см<sup>3</sup>/г) и размер микропор ( $x$ , нм).

Табл. 3.10 – Уравнения линий тренда изотерм адсорбции паров бензола в координатах линейного уравнения ДР

№	Образец	Уравнение линии тренда	Величина достоверности аппроксимации, $R^2$
1	Таунит	$y = -0,0067 \cdot x - 0,5707$	0,9782
2	MgO (электрол.)	$y = -0,0014 \cdot x - 2,8320$	0,9832
3	MgO (кальц.)	$y = -0,0070 \cdot x - 2,8659$	0,9797
4	Аэросил	$y = -0,0054 \cdot x - 0,4232$	0,9872
5	N910	$y = -0,0021 \cdot x - 1,1208$	0,8261
6	Уголь 1 (из целлюлозы)	$y = -0,0025 \cdot x - 2,7787$	0,9680
7	Уголь 2 (из лигнина)	$y = -0,0063 \cdot x - 3,2026$	0,9497
8	Уголь 3 (из древесины)	$y = -0,0075 \cdot x - 2,8121$	0,9925

Для определения удельной поверхности мезопор построен сравнительный график, представленный на рис. 3.14. В качестве эталона использовали сажу.

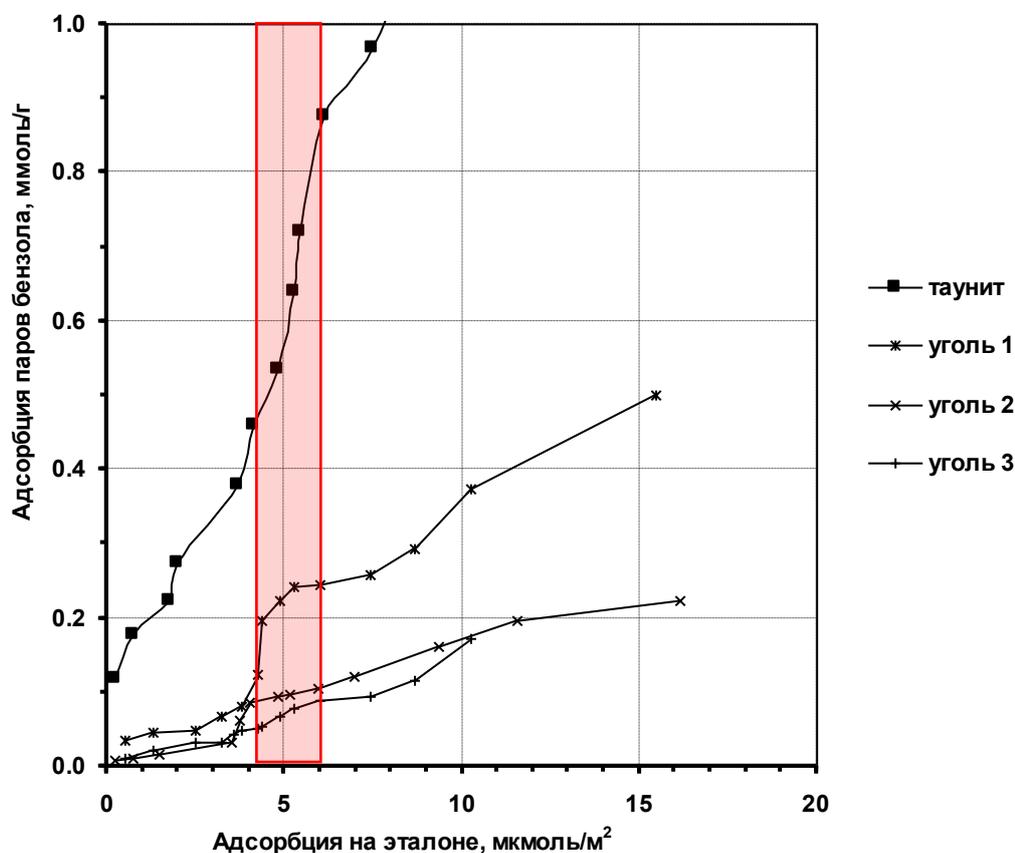


Рис. 3.14 – Сравнительный график для адсорбции паров бензола (293 К)

На графике (рис. 3.14) показана область полимолекулярной адсорбции на поверхности мезопор. Отклонение от линейности при больших относительных давлениях паров бензола ( $P/P_s$ ) соответствует моменту начала капиллярной конденсации. По уравнениям линий тренда, характеризующих сравнительный график (табл. 3.11), рассчитаны значения удельной поверхности мезопор ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Табл. 3.11 – Уравнения линий тренда сравнительного графика для адсорбции паров бензола

№	Образец	Уравнение линии тренда	Величина достоверности аппроксимации, $R^2$
1	Таунит	$y = 0,1132 \cdot x - 0,1222$	0,9832
6	Уголь 1 (из целлюлозы)	$y = 0,0576 \cdot x - 0,1268$	0,8793
7	Уголь 2 (из лигнина)	$y = 0,0211 \cdot x - 0,0090$	0,8715
8	Уголь 3 (из древесины)	$y = 0,0143 \cdot x - 0,0047$	0,8883

Подставив значения величин адсорбции паров бензола в уравнение БЭТ, приведенное к линейной форме, получен график зависимости, представленный на рис. 3.15.

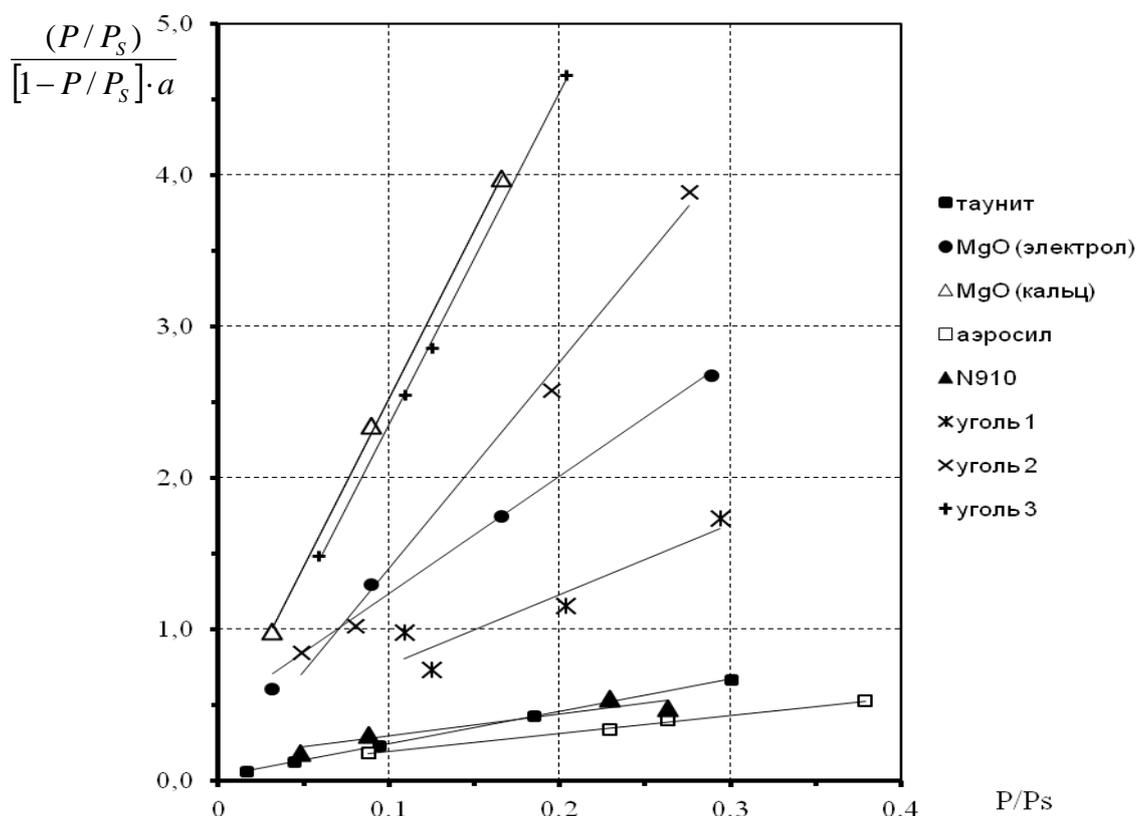


Рис. 3.15 – Изотерма адсорбции паров бензола (293 К) в координатах линейного уравнения БЭТ

По уравнениям линий тренда (табл. 3.12) рассчитаны адсорбционная емкость насыщенного монослоя ( $a_m$ , моль/г) и константа уравнения БЭТ (С).

Табл. 3.12 – Уравнения линий тренда для изотерм адсорбции паров бензола в координатах линейного уравнения БЭТ

№	Образец	Уравнение линии тренда	Величина достоверности аппроксимации, $R^2$	Константа, С	Предельная адсорбция в слое, $a_m$ , ммоль/г
1	Таунит	$y = 2,1428 \cdot x + 0,0263$	1,0000	82,475	0,461
2	MgO (электрол.)	$y = 4,7514 \cdot x + 0,4632$	0,9863	11,258	0,192
3	MgO (кальц.)	$y = 22,227 \cdot x + 0,3097$	0,9994	72,769	0,044
4	Аэросил	$y = 1,1848 \cdot x + 0,0748$	0,9963	16,840	0,794
5	N910	$y = 1,4610 \cdot x + 0,1454$	0,8919	11,048	0,623
6	Уголь 1 (из целлюлозы)	$y = 4,6765 \cdot x + 0,2913$	0,8789	17,054	0,176
7	Уголь 2 (из лигнина)	$y = 13,636 \cdot x + 0,0351$	0,9911	389,490	0,073
8	Уголь 3 (из древесины)	$y = 21,894 \cdot x + 0,1689$	0,9992	130,627	0,045

В табл. 3.13 представлены параметры микро- и мезопористой структуры исследованных образцов.

Табл. 3.13 – Параметры пористой структуры образцов

№	Образец	Параметры микропор			Параметры мезопор				$V_S$ , см <sup>3</sup> /г	Удельное поглощение масла, г/г
		$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$x_0$ , нм	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$x$ , нм		
1	Таунит	0,050	12,22	0,82	0,22	116	113	1,89	0,27	4,0
2	MgO (электрол.)	0,005	26,73	0,37	0,19	57	-	3,33	0,20	3,5
3	MgO (кальц.)	0,005	11,95	0,84	0,02	13	-	1,53	0,03	1,3
4	Аэросил	0,058	13,61	0,73	1,16	311	-	4,96	1,22	12,5
5	N910	0,029	21,82	0,46	1,68	184	-	9,13	1,71	7,0
6	Уголь 1 (из целлюлозы)	0,006	20,0	0,50	0,047	52	53	9,04	0,053	2,6
7	Уголь 2 (из лигнина)	0,004	12,60	0,79	0,044	22	21	2,00	0,048	1,5
8	Уголь 3 (из древесины)	0,005	11,55	0,87	0,016	13	14	1,23	0,021	1,4

Как видно из таблицы, значения объема микропор для образцов таунит, аэросил и N910 невелики и близки по величине. Значения характеристической энергии адсорбции паров бензола в микропорах и полуширины микропор также близки для данных образцов. Мезопористая структура в этих образцах преобладает. Особенно существенно она развита в образцах аэросил и N910. Они отличаются высокими значениями предельной сорбционной емкости, в основном обусловленной мезо-

порам, и, следовательно, высокими значениями объемов и удельной поверхности мезопор.

Сравнение значений параметров, полученных для образцов MgO (электрол.) и MgO (прокал.), позволяет сделать вывод о том, что прокаливание приводит к резкому уменьшению предельной сорбционной емкости, отвечающей давлению насыщения, за счет уменьшения объема мезопор. Объем микропор для указанных образцов одинаков, а характеристическая энергия адсорбции паров бензола для MgO (электрол.) в 2 раза выше, чем для MgO (прокал.), что объясняет разницу в размере полуширины микропор.

Микропористая и мезопористая структура образцов углей развита незначительно. Сравнение трех видов сырья: целлюлозы, лигнина и древесины показывает некоторое преимущество целлюлозы, что в принципе соответствует литературным данным о ее более высокой реакционной способности.

Наблюдаемое в работе соответствие значений удельной поверхности мезопор, оцененной методом БЭТ и сравнительным методом, свидетельствует о корректности данных исследований.

В табл. 3.13 также представлены данные о поглощающей способности материалов по отношению к маслу. Установлена линейная зависимость величины удельного поглощения масла материалом от удельной поверхности его мезопор (рис. 3.16). Согласно литературным сведениям размер молекулы масла не превышает 2 нм [3.6], что объясняет сорбцию масла в мезопорах поглотителей.

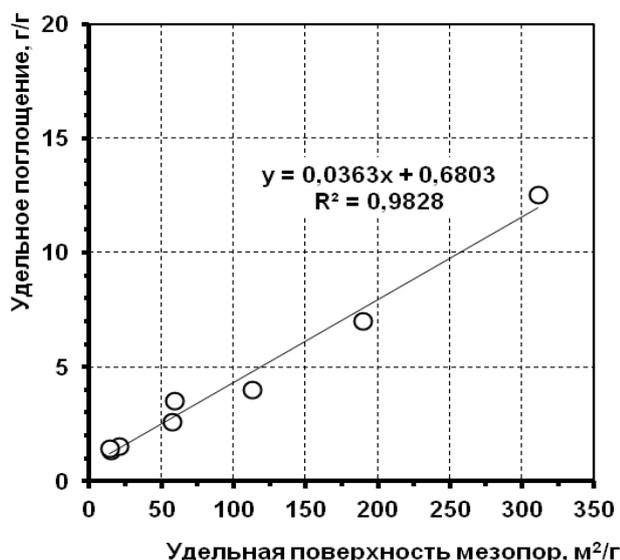


Рис. 3.16 – Зависимость величины удельного поглощения материала от удельной поверхности мезопор

В практическом отношении проведенные исследования позволяют выявить критерий пригодности материала для использования его в качестве поглотителя – величина удельной поверхности мезопор. Кроме того, поиск перспективных для использования материалов необходимо проводить среди мезопористых сорбентов.

При переводе отходов из жидкого состояния в твердое особо важным является стремление минимизировать объем получаемого компаунда. Для количественной характеристики изменения объема отходов при отверждении используется коэффициент увеличения объема отходов, который рассчитывают как отношение объема компаунда к исходному объему отходов. При величине удельного поглощения не менее 3 г/г и массовой доле масла в компаунде 20 %, расход поглотителя составит не более 7 % от массы компаунда, а коэффициент увеличения объема отходов составит не более трех.

Таким образом, в рамках тенденции минимизации объема компаунда с маслом, для дальнейших исследований в качестве поглотителей масла были выбраны материалы, величина удельного поглощения которых превышала 3 г/г (т.е. удельная поверхность мезопор не менее 55 м<sup>2</sup>/г): оксид магния (электрол.); аэросил; таунит; N910.

### **3.3 Отверждение смеси «масло – поглотитель» в цементную матрицу**

Согласно приведенной выше методике, проведено отверждение поглотителей с адсорбированным маслом в цементную матрицу. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.14 – 3.17.

Предварительное связывание масла MgO (электрол.) (табл. 3.14) позволило получить компаунды с максимальной массовой долей масла 20 %, при этом получаемые компаунды обладали приемлемой прочностью на сжатие, удовлетворяя нормативным требованиям (выше 50 кг/см<sup>2</sup>).

Увеличение в компаунде доли поглотителя привело к незначительному росту прочности образца на сжатие при одинаковой доле масла в компаунде и РЦО. Более важным параметром, влияющим на изменение прочности компаунда, являлось РЦО: при увеличении последнего с 0,40 до 0,50 мл/г относительное снижение прочности компаунда на сжатие возрастало на величину от 30 % до 40 %.

При увеличении массового соотношения масло : поглотитель с 3,0 до 3,5 г/г наблюдался незначительный рост маслоотделения (до 6,9 %) и снижение прочности компаунда на величину от 5 до 15 %.

Получаемые образцы характеризуются однородной структурой, внешний вид образцов указывает на равномерность распределения компонентов смеси по его объему (рис. 3.17).

Табл. 3.14 – Характеристики цементных компаундов с оксидом магния (электрол.)

Состав композиции, %			Масло: MgO, г/г	РЦО, мл/г	Маслоотделение, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	
Масло	MgO	Матричный материал				Массовая доля	Объемная доля			
10,0	2,9	87,1	3,5	0,40	Нет	10,0	18,4	1,62	107	
15,0	4,3	80,7			Нет	15,0	26,9	1,58	78	
20,0	5,7	74,3			6,9	18,9	32,6	1,52	53	
10,0	2,9	87,1		0,45	Нет	10,0	17,6	1,55	69	
15,0	4,3	80,7			Нет	15,0	25,9	1,52	56	
20,0	5,7	74,3			3,6	19,4	33,1	1,50	45	
10,0	2,9	87,1		0,50	Нет	10,0	16,4	1,44	62	
15,0	4,3	80,7			Нет	15,0	24,2	1,42	47	
20,0	5,7	74,3			Нет	20,0	32,0	1,41	30	
10,0	3,3	86,7		3,0	0,40	Нет	10,0	17,8	1,57	122
15,0	5,0	80,0				Нет	15,0	26,6	1,56	82
20,0	6,6	73,4				Нет	20,0	34,5	1,52	55
10,0	3,3	86,7	0,45		Нет	10,0	17,5	1,54	83	
15,0	5,0	80,0			Нет	15,0	25,9	1,52	62	
20,0	6,6	73,4			Нет	20,0	33,4	1,47	41	
10,0	3,3	86,7	0,50		Нет	10,0	16,7	1,47	75	
15,0	5,0	80,0			Нет	15,0	24,5	1,44	52	
20,0	6,6	73,4			Нет	20,0	32,3	1,42	34	



А



Б

Рис. 3.17 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) цементного образца с маслом и оксидом магния

При цементировании смеси «масло – аэросил» максимальная массовая доля масла в компаунде составила 7,5 %, несмотря на высокую поглощающую

способность используемого поглотителя (табл. 3.15). Кроме того, во многих случаях наблюдалось значительное (до 6,5 %) масловыделение, что говорит о слабой удерживающей способности аэросила по отношению к маслу в присутствии воды.

Табл. 3.15 – Характеристики цементных компаундов с аэросилом

Состав композиции, %			Масло: аэросил, г/г	РЦО, мл/г	Маслоот- деление, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	Аэросил	Матричный материал				Массовая доля	Объемная доля		
5,0	0,50	94,5	10,0	0,40	Нет	5,0	9,3	1,63	93
7,5	0,75	91,8			Нет	7,5	14,1	1,66	71
10,0	1,00	89,0			2,5	9,8	17,5	1,57	53
15,0	1,50	83,5			2,0	14,7	24,7	1,48	31
5,0	0,50	94,5		0,45	Нет	5,0	9,1	1,61	82
7,5	0,75	91,8			Нет	7,5	13,5	1,58	63
10,0	1,00	89,0			4,5	9,6	17,0	1,56	51
15,0	1,50	83,5			2,7	14,6	24,6	1,48	28
5,0	0,50	94,5		0,50	Нет	5,0	8,8	1,54	74
7,5	0,75	91,8			Нет	7,5	12,9	1,51	57
10,0	1,00	89,0			6,0	9,5	16,2	1,50	48
15,0	1,50	83,5			3,7	14,5	22,9	1,39	21
5,0	0,42	94,6	12,0	0,40	Нет	5,0	9,6	1,69	111
7,5	0,63	91,9			Нет	7,5	13,9	1,63	84
10,0	0,83	89,2			3,0	9,7	17,9	1,62	74
15,0	1,25	83,8			2,1	14,7	24,7	1,48	20
5,0	0,42	94,6		0,45	Нет	5,0	9,3	1,63	102
7,5	0,63	91,9			Нет	7,5	13,4	1,57	86
10,0	0,83	89,2			5,0	9,5	16,5	1,53	68
15,0	1,25	83,8			4,7	14,4	22,9	1,40	24
5,0	0,42	94,6		0,50	Нет	5,0	9,1	1,61	85
7,5	0,63	91,9			Нет	7,5	13,3	1,56	78
10,0	0,83	89,2			6,5	9,4	16,1	1,51	73
15,0	1,25	83,8			5,8	14,2	22,1	1,37	22

Следует отметить отсутствие зависимости величины маслоотделения от количества масла, внесенного в состав композиции. Так, при массовой доле масла в композиции 10,0 % и 15,0 % получены близкие значения маслоотделения. Избыток масла выделялся через поры цементного камня, вследствие этого образцы покрывались блестящей масляной пленкой (рис. 3.18). Также существовала вероятность образования отдельных масляных «капель» внутри компаунда. Последнее обстоятельство свидетельствовало о том, что значения поглощающей способности материалов по отношению к маслу в системах «масло – поглотитель» и «масло – поглотитель – матричный материал» различны.



Рис. 3.18 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) цементного образца с маслом и аэросилом

Результаты экспериментов по отверждению смеси «масло – таунит» представлены в табл. 3.16. При связывании масла таунитом наблюдалось масловыделение в процессе твердения при включении в состав композиции от 10,0 % до 20,0 масс. % масла.

Табл. 3.16 – Характеристики цементных компаундов с таунитом

Состав композиции, %			Масло: таунит, г/г	РЦО, мл/г	Маслоотделение, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	Таунит	Матричный материал				Массовая доля	Объемная доля		
10,0	3,3	86,7	3,0	0,30	1,8	9,9	19,6	1,74	106
15,0	5,0	80,0		0,30	7,0	14,1	26,9	1,68	85
15,0	5,0	80,0		0,35	4,4	14,4	26,8	1,64	76
15,0	5,0	80,0		0,40	2,2	14,7	26,7	1,60	64
20,0	6,7	73,3		0,30	14,5	17,6	34,8	1,74	29

Характеристики цементных образцов с полимером N910 в качестве поглотителя представлены в табл. 3.16. Преимуществом использования полимера N910 в качестве поглотителя масла являлась его высокая удерживающая способность по отношению к маслу, о чем свидетельствовало отсутствие масловыделения на поверхности получаемых образцов. Однако большинство полученных компаундов при включении более 15 масс. % масла не удовлетворяли нормативным требованиям (прочность на сжатие менее 50 кг/см<sup>2</sup>). Также характерна общая для всех поглотителей тенденция снижения прочности образцов на сжатие при увеличении РЦО.

Увеличение массового соотношения масло : N910 с 5,0 до 6,0 г/г позволило увеличить прочность компаунда в среднем на 10 %.

Структура полученных образцов неоднородна (рис. 3.19), поскольку наблюдается выделение гранул полимера в отдельную фазу.

Табл. 3.17 – Характеристики цементных компаундов с полимером N910

Состав композиции, %			Масло: N910, г/г	РЦО, мл/г	Маслоотделение, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	N910	Матричный материал				Массовая доля	Объемная доля		
10,0	1,7	88,3	6,0	0,35	Нет	10,0	17,6	1,55	114
15,0	2,5	82,5				15,0	25,2	1,48	71
20,0	3,3	76,7				20,0	30,5	1,34	55
10,0	1,7	88,3		0,40		10,0	17,4	1,53	80
15,0	2,5	82,5				15,0	23,2	1,36	55
20,0	3,3	76,7				20,0	28,2	1,24	39
10,0	1,7	88,3		0,45		10,0	15,7	1,38	64
15,0	2,5	82,5				15,0	22,8	1,34	32
20,0	3,3	76,7				20,0	28,0	1,23	18
10,0	2,0	88,0	5,0	0,35		10,0	18,2	1,60	103
15,0	3,0	82,0				15,0	25,4	1,49	62
20,0	4,0	76,0				20,0	30,7	1,35	48
10,0	2,0	88,0		0,40		10,0	17,5	1,54	72
15,0	3,0	82,0				15,0	24,0	1,41	52
20,0	4,0	76,0				20,0	29,3	1,29	37
10,0	2,0	88,0		0,45		10,0	15,9	1,40	59
15,0	3,0	82,0				15,0	23,2	1,36	29
20,0	4,0	76,0				20,0	28,2	1,24	9



А



Б

Рис. 3.19 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) цементного образца с маслом и полимером N910

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшая массовая доля масла в цементном компаунде составляла 20,0 % и достигалась при использовании в качестве поглотителей оксида магния и N910.

### 3.4 Отверждение смеси «масло-поглотитель» в полимерную матрицу

Результаты отверждения поглотителей с адсорбированным маслом в полимерную матрицу приведены в табл. 3.18 – 3.21.

Показано, что MgO (электрол.), являющийся хорошим поглотителем, позволил получить компаунды с массовой долей масла до 30 % (табл. 3.18). При включении в компаунд более 30 % масс. масла наблюдалось некоторое

маслоотделение, величина которого увеличивалась в 2-4 раза при повышении соотношения «масло : поглотитель» с 3,0 до 3,5 г/г. Кроме того, указанное увеличение соотношения «масло : поглотитель» привело к снижению прочности образцов на сжатие на величину от 5 до 15 %. Однако прочность всех полученных образцов составила от 140 до 230 кг/см<sup>2</sup>, что выше регламентируемого значения. Образцы полученных материалов обладали однородной плотной структурой (рис. 3.20).

Табл. 3.18 – Характеристики полимерных компаундов с оксидом магния (электрол.)

Состав композиции, %			Масло : MgO, г/г	Маслоот- деление, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	MgO	Матричный материал			Массовая доля	Объемная доля		
25,0	8,3	66,7	3,0	Нет	25,0	30,1	1,06	231
30,0	10,0	60,0		Нет	30,0	36,5	1,07	203
35,0	11,7	53,3		2,3	34,5	41,9	1,07	152
40,0	13,3	46,7		7,8	38,1	46,3	1,07	142
42,0	14,0	44,0		8,1	40,0	49,1	1,08	128
25,0	7,1	67,9	3,5	Нет	25,0	29,8	1,05	208
30,0	8,6	61,4		0,7	29,9	35,7	1,05	192
35,0	10,0	55,0		2,0	34,5	41,6	1,06	158
40,0	11,4	48,6		18,8	35,1	43,5	1,09	151
42,0	12,0	46,0		20,7	36,5	44,8	1,08	161



А



Б

Рис. 3.20 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) полимерного образца с маслом и оксидом магния

При использовании аэросила в качестве поглотителя масла получены компаунды с массовой долей масла до 20 % (табл. 3.19). Увеличение массового соотношения «масло : аэросил» с 9,0 до 10,0 г/г не позволило увеличить долю масла в компаунде, но привело к повышению прочности образцов на сжатие на 15 %.

Следует отметить, что получаемые образцы покрываются блестящей масляной пленкой, что свидетельствовало о слабой удерживающей способности аэросила (рис. 3.21).

Табл. 3.19 – Характеристики полимерных компаундов с аэросилом

Состав композиции, %			Масло : аэросил, г/г	Маслоот- деление, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	Аэросил	Матричный материал			Массовая доля	Объемная доля		
10,0	1,1	88,9	9,0	Нет	10,0	12,9	1,09	234
15,0	1,7	83,3		Нет	15,0	19,0	1,07	146
20,0	2,2	77,8		Нет	20,0	25,5	1,06	121
25,0	2,8	72,2		4,8	24,0	31,1	1,05	112
30,0	3,3	66,7		29,7	23,0	40,3	1,04	79
10,0	1,0	89,0	10,0	Нет	10,0	12,8	1,07	279
15,0	1,5	83,5		Нет	15,0	19,4	1,08	172
20,0	2,0	78,0		0,5	19,9	25,5	1,04	135
25,0	2,5	72,5		4,0	24,0	32,2	1,05	114
30,0	3,0	67,0		12,0	27,0	39,9	1,05	93



А



Б

Рис. 3.21 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) полимерного образца с маслом и аэросилом

Характеристики полимерных компаундов с таунитом представлены в табл. 3.20. Максимальное наполнение компаунда отходами при поглощении масла таунитом составило до 20 масс. % масла.

Табл. 3.20 – Характеристики полимерных компаундов с таунитом

Состав композиции, %			Масло: таунит, г/г	Маслоот- деление, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	Таунит	Матричный материал			Массовая доля	Объемная доля		
30,0	1,5	68,5	20,0	Нет	30,0	33,4	0,98	194
35,0	1,7	63,3		Нет	35,0	37,4	0,94	168
40,0	2,0	58,0		2,1	39,5	42,2	0,94	101
40,0	1,6	58,4	25,0	3,9	39,0	41,7	0,94	145
40,0	1,3	58,7	30,0	4,3	38,9	41,6	0,94	110
20,0	6,7	73,3	3,0	Нет	20,0	24,1	1,06	272
25,0	8,3	66,7		0,6	24,9	30,0	1,06	246
30,0	10,0	60,0		3,3	29,3	35,0	1,05	216

Характеристики полимерных компаундов с маслом и полимером N910 представлены в табл. 3.21. При отверждении смеси «масло – N910» в эпоксидный компаунд, также как и в цементный, не наблюдалось масловыделения даже при высокой массовой доле масла в компаунде (до 40 %). Однако нормативным требованиям удовлетворяли компаунды, содержащие до 35 % масла. Отметим, что однородности в распределении смеси «масло – N910» по объему матрицы не наблюдалось (рис. 3.22).

Табл. 3.21 – Характеристики полимерных компаундов с полимером N910

Состав композиции, %			Масло : N910, г/г	Маслоот- деление, %	Маслонаполнение, %		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>
Масло	N910	Матричный материал			Массовая доля	Объемная доля		
10,0	2,0	88,0	5,0	Нет	10,0	12,5	1,07	122
15,0	3,0	82,0			15,0	17,5	1,01	105
20,0	4,0	76,0			20,0	24,1	1,01	92
25,0	5,0	70,0			25,0	28,7	0,98	80
30,0	6,0	64,0			30,0	34,7	0,96	71
35,0	7,0	58,0			35,0	40,3	0,94	58
40,0	8,0	52,0			40,0	47,9	1,03	29
10,0	1,7	88,3			6,0	10,0	12,5	1,07
15,0	2,5	82,5	15,0			18,3	1,05	112
20,0	3,3	76,7	20,0			23,5	1,01	96
25,0	4,2	70,8	25,0			29,2	0,98	87
30,0	5,0	65,0	30,0			35,3	0,98	75
35,0	5,8	59,2	35,0			40,3	0,96	63
40,0	6,7	53,3	40,0			47,1	0,95	28



А



Б

Рис. 3.22 – Внешний вид (А) и внутренняя структура (Б) полимерного образца с маслом и полимером N910

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшая массовая доля масла в полимерном компаунде получена при использовании в качестве поглотителей N910 (35 %) и оксида магния (30 %).

### 3.5 Изучение свойств маслосодержащих компаундов

#### 3.5.1 Изучение химической стойкости компаундов

К компаундам с отвержденными РАО предъявляют ряд нормативных требований, соблюдение которых должно обеспечивать безопасность обращения с ними. Одним из таких критериев является химическая стойкость при контакте с водной средой.

С целью изучения химической стойкости маслосодержащих компаундов проводили тест на длительное выщелачивание. Тестированию подвергались образцы, в которых массовая доля масла была наиболее высокой.

Для получения образцов использовалось отработанное вакуумное масло химико-металлургического производства, радиоактивное загрязнение которого обусловлено плутонием-239 и продуктами его распада. Удельная активность альфа-излучающих нуклидов в масле составила  $1,5 \cdot 10^6$  Бк/кг. Исходная активность образцов в зависимости от их массы и исходной активности используемого масла составила: от 3500 до 4500 Бк – по альфа-излучающим нуклидам. Составы тестируемых компаундов приведены в табл. 3.22.

Табл. 3.22 – Результаты химической стойкости маслосодержащих компаундов

Состав	Тип поглотителя	Масло : поглотитель, г/г	Массовая доля масла, %	РЦО, мл/г	Средняя скорость выщелачивания за 90 сут, г/(см <sup>2</sup> ·сут)	
					масла	альфа-излучающих нуклидов
Полимерные компаунды						
1п	№910	5,0	35,0	-	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$3,26 \cdot 10^{-7}$
2п	MgO (электрол.)	3,0	34,0		$8,18 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$
Цементные компаунды						
1ц	№910	6,0	20,0	0,35	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-7}$
2ц	MgO (электрол.)	3,0	20,0	0,40	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-7}$

Следует отметить, что после 90 сут выщелачивания образцы не имели каких-либо видимых признаков разрушения (растворения), трещин или сколов.

На рис. 3.23– 3.28 приведены графические зависимости скорости и степени выщелачивания масла, а также альфа-излучающих нуклидов из образцов компаундов от времени.

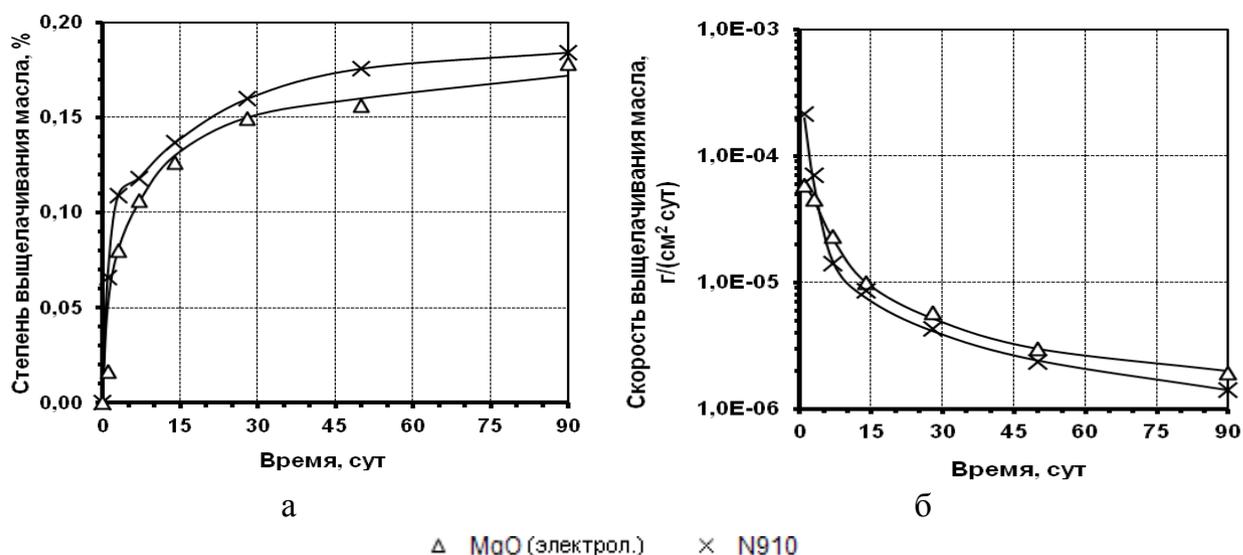


Рис. 3.23 – Зависимость степени (а) и скорости выщелачивания (б) масла из полимерных компаундов от времени

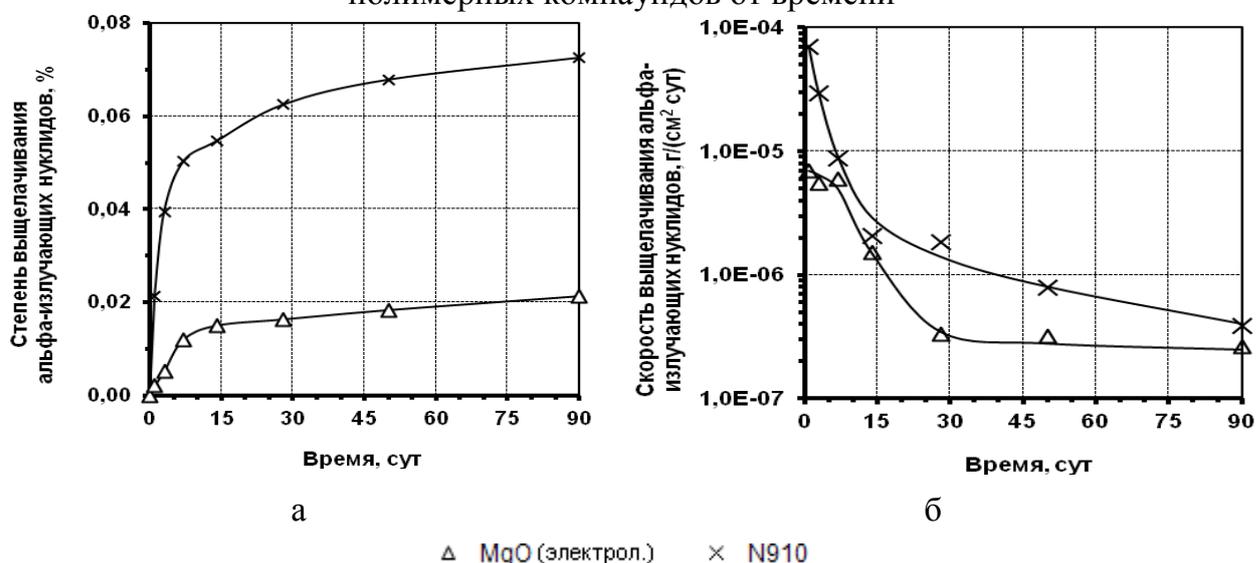


Рис. 3.24 – Зависимость степени (а) и скорости выщелачивания (б) альфа-излучающих нуклидов из полимерных компаундов от времени

Анализ интегральных кривых степени выщелачивания позволяет сделать вывод, что полимерные образцы компаундов обладали высокой прочностью фиксации масла, препятствуя его поступлению в среду выщелачивания (рис. 3.23). Степень выщелачивания масла спустя 90 сут для всех тестируемых составов не превысила 0,2 %, скорость выщелачивания соответствовала диапазону от  $1,4 \cdot 10^{-6}$  до  $2,2 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Асимптотическое приближение кривых скорости выщелачивания к определенным значениям свидетельствовало о наступлении динамического равновесия, в таком случае полагают, что выщелачивание определяется только диффузией.

Обнаружено, что альфа-излучающие нуклиды также достаточно хорошо удерживались в полимерных образцах компаундов (степень выщелачивания спустя 90 сут не превысила 0,08 %) (рис.3.24). Известно, что основная роль в адсорбционных процессах принадлежит микропорам, которые соизмеримы по размерам с адсорбируемыми молекулами (радиус ионов плутония (III) 0,10 нм [3.7]). Следует отметить, что полуширина микропор уменьшалась в ряду N910, MgO (электрол.) и составляла 0,46 и 0,37 нм соответственно. Обнаружено, что увеличение размера микропор поглотителя способствует выходу адсорбированных молекул в контактный раствор, и, следовательно, росту степени выщелачивания. Таким образом, MgO (электрол.), используемый в качестве поглотителя, обладал лучшей удерживающей способностью по отношению к радионуклидам в полимерной матрице, чем N910.

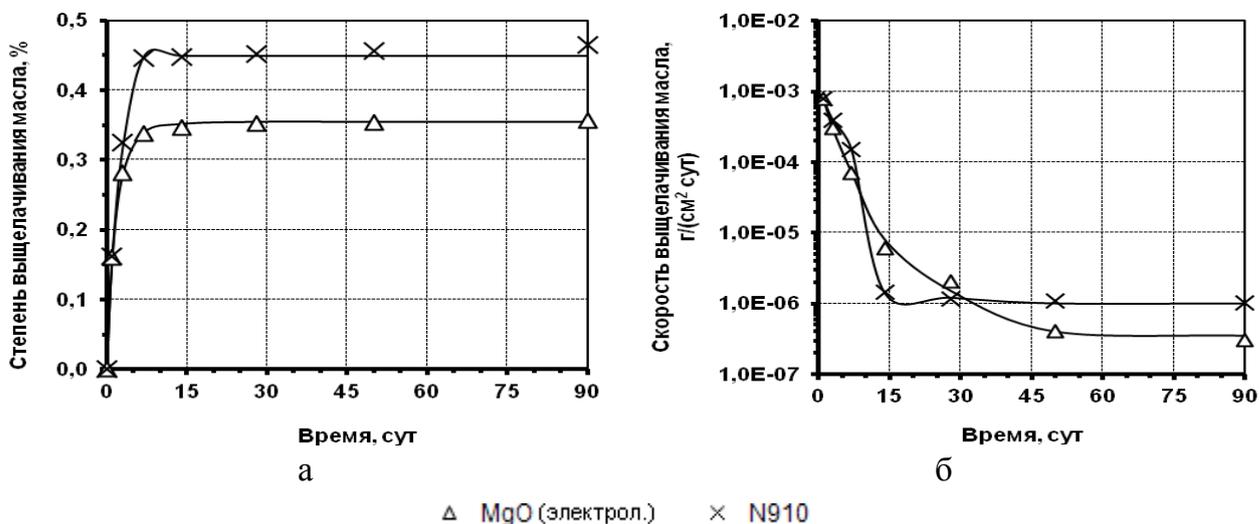


Рис. 3.25 – Зависимость степени (а) и скорости выщелачивания (б) масла из цементных компаундов от времени

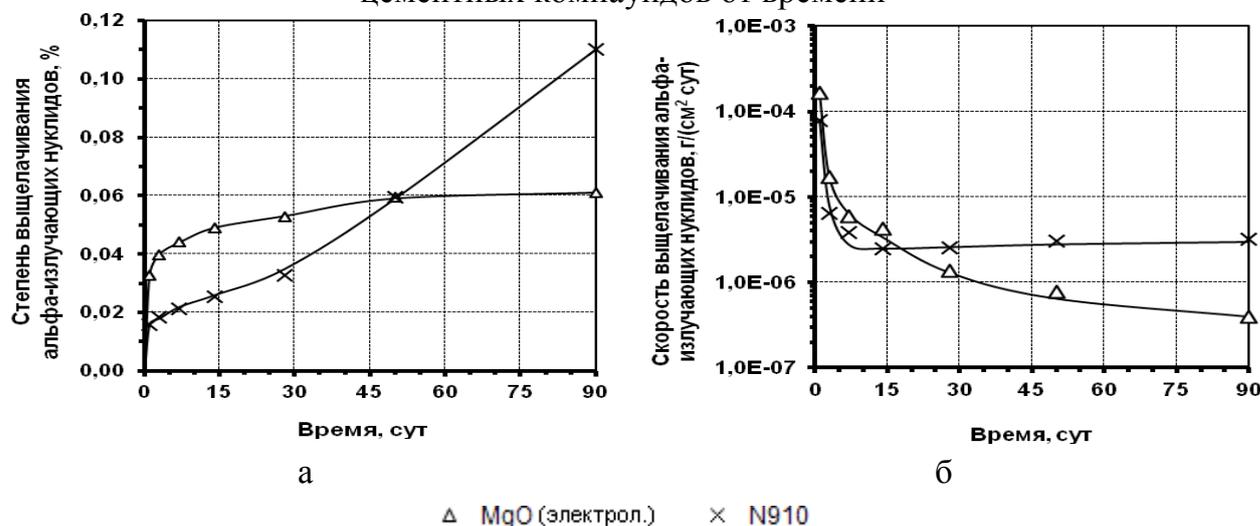


Рис. 3.26 – Зависимость степени (а) и скорости выщелачивания (б) альфа-излучающих нуклидов из цементных компаундов от времени

Исследуемые цементные образцы компаундов согласно полученным результатам обладали высокой прочностью фиксации масла (рис. 3.25): степень выщелачивания спустя 90 сут не превысила 0,46 %, скорость выщелачивания соответствовала диапазону от  $3,0 \cdot 10^{-7}$  до  $8,0 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Сравнивая степень выщелачивания масла из составов 1ц и 2ц, обнаружено, что последний обладает более высокой химической стойкостью при контакте с водной средой. Это обстоятельство объясняется меньшей полушириной мезопор MgO (электрол.) по сравнению с N910 (3,33 и 9,13 нм соответственно), поскольку, как упоминалось ранее, адсорбция молекул масла происходит в мезопорах поглотителей.

Выявлено, что прочность фиксации альфа-излучающих нуклидов в цементных компаундах в целом высокая (рис. 3.26). Сравнивая значения степеней выщелачивания альфа-излучателей для составов 1ц и 2ц, обнаружено, что MgO (электрол.), используемый в качестве поглотителя, обладал лучшей удерживающей способностью по отношению к радионуклидам в цементной матрице, чем N910. Вероятно, это обстоятельство связано с меньшим размером микропор MgO (электрол.) по сравнению с N910.

Кроме того, спустя 90 сут кривая, характеризующая степень выщелачивания альфа-излучающих нуклидов из цементного компаунда состава 2ц (в отличие от состава 1ц), приближается к прямой, параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе. Использование N910 для фиксации альфа-излучающих нуклидов, в частности плутония, менее эффективно (по сравнению с MgO (электрол.)), что объясняется более крупным размером микропор материала.

Таким образом, сравнивая полученные результаты, наилучшей удерживающей способностью по отношению к радионуклидам в цементной матрице обладает оксид магния. Неоспоримым преимуществом данного поглотителя является его широкая доступность и низкая стоимость.

Сравнивая значения степеней выщелачивания масла и альфа-излучающих радионуклидов, необходимо заметить, что эпоксидные образцы компаундов содержат примерно в 2 раза большее количество масла, чем цементные (при одинаковой открытой геометрической площади поверхности). Несмотря на это, первые обладают на порядок более высокой химической стойкостью (т.е. более низкой скоростью выщелачивания). Следовательно, цементная матрица, в отличие от по-

лимерной, за счет высокой пористости слабо препятствует выходу компонентов в среду выщелачивания.

### 3.5.2 Изучение иммерсионной стойкости компаундов

Для оценки влияния длительного пребывания образцов в водной среде на их прочность были проведены иммерсионные испытания, результаты которых представлены в табл. 3.23.

Табл. 3.23 – Результаты иммерсионных испытаний компаундов

Тип погл-ля	Масло : погл-ль, г/г	Массовая доля масла, %	РЦО, мл/г	$\sigma^{им}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\sigma^к$ , кг/см <sup>2</sup>	d $\sigma$ , %
Полимерные компаунды						
MgO (электрол.)	3,0	34,0	-	328	356	-7,9
N910	5,0	35,0		62	64	-3,1
Цементные компаунды						
MgO (электрол.)	3,0	20,0	0,40	63	65	-3,1
N910	5,0		0,35	51	52	-1,9
Примечание: $\sigma^{им}$ – прочность образца на сжатие после иммерсионных испытаний; $\sigma^к$ – прочность контрольного образца; d $\sigma$ – изменение прочности тестируемого образца относительно контрольного.						

Согласно ГОСТ Р 51883-2002 устойчивость компаундов к длительному пребыванию в воде характеризуется механической прочностью, снижение которой не должно превышать 25 %. При этом механическая прочность компаунда должна быть не ниже допустимого предела прочности при сжатии (50 кг/см<sup>2</sup>).

Установлено, что снижение прочности образцов компаундов после длительного пребывания в водной среде составило величину от 1,9 до 7,9 %, таким образом, все исследованные образцы компаундов удовлетворяли нормативным требованиям по величине механической прочности.

### 3.5.3 Изучение радиационной стойкости компаундов

Компаунды, содержащие органические материалы, необходимо подвергать испытаниям на радиационную стойкость: при максимальной поглощенной дозе радиационного воздействия (1 МГр) снижение механической прочности компаунда не должно превышать 25 %, при этом механическая прочность компаунда должна быть не ниже допустимого предела прочности на сжатие (50 кг/см<sup>2</sup>). Составы исследованных образцов и результаты эксперимента представлены в табл. 3.24.

Табл. 3.24 – Результаты радиационной стойкости компаундов (соотношение масло : MgO (электрол.) = 3,0 г/г)

Массовая доля масла, %	РЦО, мл/г	Доза, МГр	$\sigma^p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\sigma^k$ , кг/см <sup>2</sup>	d $\sigma$ , %
Полимерные компаунды					
34,0	-	1,0	277	282	-1,8
		2,0	346	355	-2,5
		3,0	310	336	-7,7
Цементные компаунды					
20,0	0,40	1,0	56	55	1,8
		2,0	59	60	-1,7
		3,0	42	61	-31,2
Примечание: $\sigma^p$ – прочность облученного образца; $\sigma^k$ – прочность контрольного образца; d $\sigma$ – изменение прочности тестируемого образца относительно контрольного.					

Установлено, что при поглощенной дозе радиационного воздействия 1 МГр снижение механической прочности компаундов не зависимо от типа матричного материала удовлетворяло нормативным требованиям (менее 25 %). Следует отметить, что с ростом величины поглощенной дозы радиационного воздействия с 1,0 до 3,0 МГр, наблюдалось снижение прочности полимерных компаундов, содержащих масло, относительно контрольных образцов с 1,8 до 7,7 %. При воздействии  $\gamma$ -поля на цементные образцы критичное значение поглощенной дозы составило 3,0 МГр, поскольку снижение прочности образцов превышало 25 %.

### 3.5.4 Технологическая схема иммобилизации масел

На основании положительных результатов лабораторных исследований проведены укрупненные испытания – отверждение 10 л отработанного вакуумного масла в цементный и полимерный матричный материал. В качестве поглотителя использовали MgO (электрол.), как наиболее дешевый и доступный материал.

Последовательность технологических операций при иммобилизации масла была следующей:

1. Смешение масла с поглотителем в определенном массовом соотношении (исходя из величины удельного поглощения указанного поглотителя не более 3,5 г/г). Для обеспечения эффективности процесса смешения поглотитель дозируется в масло при постоянном перемешивании.
2. Приготовление матрицы (вяжущего). Смешение компонентов в соответствии с составом композиции и тщательная гомогенизация смеси.
3. Включение поглотителя с адсорбированным маслом в матрицу.

В табл. 3.25 представлены характеристики полученных образцов компаундов. Установлено, что полученные образцы компаундов фиксировали весь объем масла, взятого для испытания (маслоотделения не наблюдалось на всех этапах испытания), и характеризовались монолитностью и отсутствием трещин. Внешний вид образцов указывал на равномерность распределения компонентов смеси по объему. Результаты проведенных работ подтвердили работоспособность двухстадийной технологии иммобилизации масел, предложенной специалистами ФГУП «ПО «Маяк».

Табл. 3.25 – Характеристики компаундов

Тип матричного материала	Масло : MgO (электрол.), г/г	РЦО, мл/г	Массовая доля масла, %	K*	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
полимер	3,0	-	31,5	2,35	1,07
цемент	3,5	0,55	20,0	3,12	1,45

Примечание: K\* - коэффициент увеличения объема отходов

Следует отметить, что в качестве поглотителя отходов могут использоваться и другие пористые материалы. Критерием пригодности материала к использованию в качестве поглотителя масла является величина удельной поверхности его мезопор, которая должна быть выше 55 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, в соответствии с результатами комплекса проведенных научно-исследовательских работ предложена принципиальная технологическая схема иммобилизации масла (рис. 3.27).

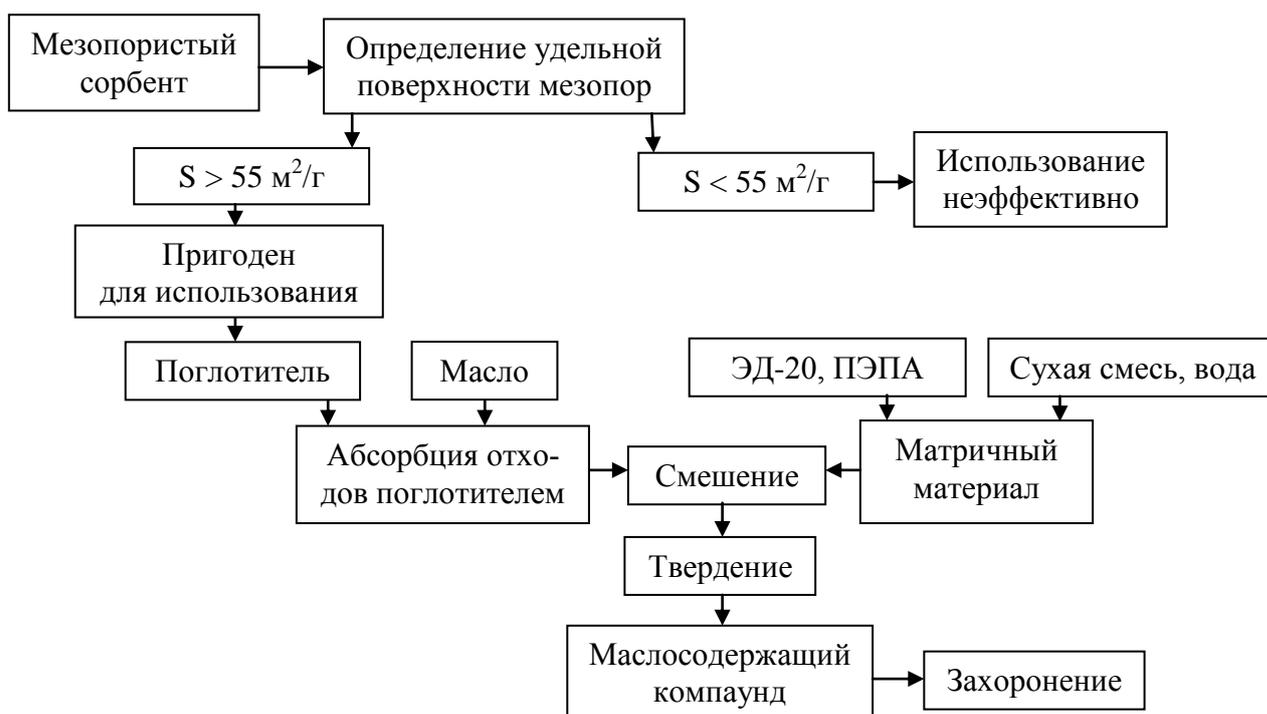


Рис. 3.27 – Принципиальная технологическая схема иммобилизации масла

В табл. 3.26 приведены данные относительно расхода и стоимости материалов при иммобилизации 1 т отработанного вакуумного масла.

Табл. 3.26 – Расход и стоимость материалов при иммобилизации 1 т масла

Наименование	Маслонаполнение, %		Состав	Кол-во, кг	Цена, руб/кг	Стоимость, руб	Объем компаунда, дм <sup>3</sup>	Кол-во бочек*, шт
	Массовая доля	Объемная доля						
Поглотитель	-	-	Оксид магния	330	100	33000	-	-
Полимерная матрица	30,0	36,5	ЭД-20	1820	150	314400	3100	155
			ПЭПА	180	230			
Цементная матрица	20,0	34,5	ПЦ-400	2482	4	13000	3290	165
			Бентонит	130	20			
			С-3	8	50			
			Вода	1050	-			

Примечание: \* - объем бочек принят равным 20 дм<sup>3</sup>.

Как видно из табл. 3.26, иммобилизации поглотителя с адсорбированным маслом в цементную матрицу с экономической точки зрения более предпочтительна.

Необходимо подчеркнуть, что перевод ОЖРО из жидкого состояния в твердое обеспечивает соблюдение требований экологической безопасности. Во-первых, исключена потенциальная возможность протечки отходов и загрязнений прилегающих территорий. Во-вторых, снижена пожароопасность объекта (в частности цементная матрица не горюча). В-третьих, получаемый в результате иммобилизации компаунд обладает химической, радиационной и иммерсионной стойкостью и может являться надежным и эффективным противомиграционным барьером долгоживущих радионуклидов в окружающую среду.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена инвентаризация отработанных вакуумных масел, накопленных на химико-металлургическом производстве. Установлено, что доля масел, относящихся к категории РАО, составляет около 18 % общего объема накопленных масел (2000 л) и представлена отработанными вакуумными маслами с плутониевого производства.

2. Рассчитаны основные параметры адсорбционных свойств ряда пористых неорганических материалов: характеристическая энергия адсорбции паров бензола, предельная величина адсорбции, объем микро- и мезопор, их размер и удельная поверхность.

3. Выявлена линейная зависимость величины удельного поглощения масла пористым материалом от удельной поверхности его мезопор.

4. Впервые установлено, что в качестве материалов, перспективных для иммобилизации органических жидких радиоактивных отходов (ОЖРО), необходимо использовать мезопористые материалы, а пороговым критерием, определяющим их пригодность является величина удельной поверхности мезопор  $>55 \text{ м}^2/\text{г}$ .

5. Выявлено, что предложенный для иммобилизации ОЖРО двухстадийный процесс позволяет получить цементные или полимерные компаунды, в которых достигается максимальная массовая доля отходов до 20 % и 35 %, соответственно, при использовании в качестве сорбентов MgO (электрол.) и N910.

6. Впервые подобраны составы композиций, обеспечивающие получение маслосодержащих компаундов, удовлетворяющих нормативным требованиям ГОСТ Р 51883-2002, предъявляемым к отвержденным РАО по механической прочности, иммерсионной, радиационной и химической стойкости (средняя скорость выщелачивания масла и альфа-излучающих радионуклидов за 90 сут испытаний не превысила  $2 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ).

7. Предложена принципиальная технологическая схема для проведения отверждения масла по двухстадийной технологии на ФГУП «ПО «Маяк», позволяющая получить компаунды с заданными свойствами.

**Список использованных источников  
К главе 1**

1.1 Зильберман Б.Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 3 – 15.

1.2 Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Зильберман Б.Я. Макарычев-Михайлов М.Н. Радиационно-химическое поведение растворов ТБФ в углеводородных и хлорорганическом разбавителях в условиях операций переработки ОЯТ АЭС // Радиохимия. – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 140 – 145.

1.3 Быков Г.Л. Образование карбоновых кислот при облучении раствора три-н-бутилфосфата в додекане // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 5. – С. 475 – 479.

1.4 Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Старовойтов Н.П., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Квасницкий И.Б., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Моргалюк В.П., Камия М., Кома И., Кояма Т. Оценка радиационной устойчивости ряда фосфорорганических экстрагентов // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 51 – 56.

1.5 Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г., Медведев Г.М., Ровный С.И., Суслов А.П. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. – 1996. – № 2. – С. 3 – 10.

1.6 Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. – Вена: МАГАТЭ, 2005. – 221 с.

1.7 Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 59 с.

1.8 Treatment and conditioning of radioactive organic liquids. – Vienna: IAEA, TECDOC-656, 1992. – 38 p.

1.9 Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.: ил.

1.10 Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications. – Vienna: IAEA, TRS-402, 2001. – 143 p.

1.11 Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

1.12 Dussossoy J.L. Incineration of radioactive of organic liquids // Incineration of Radioactive Waste: Proc. CEC Sem. Arnhem, 1984, Rep. CEC-EUR-9621, Graham and Trotman. – London, 1985. – p. 97 – 103.

1.13 Hempelmann W. Method and device for Incinerating Radioactive Wastes and Preparing Burnable Wastes for Non-Polluting Storage. Patent US № 3922974. IK B09B5/00. Filed 18.10.1973. Publication date 02.12.1975.

1.14 Bahr W., Hempelmann W., Krause H. Incineration plant for Radioactive Waste at the Nuclear Research Centre Karlsruhe. Rep. KFK-2418. – Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1977. – 30 p.

1.15 Dirks F., Hempelmann W. The Incineration plant of the Karlsruhe Nuclear Research Centre: A regional solution // Incineration of radioactive Waste: Proc. CEC Sem. Arnhem, 1984, Rep. CEC-EUR-9621, Graham and Trotman. – London, 1985. – p. 34 – 47.

1.16 Сжигание горючих твердых и жидких РАО [Электронный документ]. <http://www.radon.ru/deyatelnost/obrashenie/pererabotka-10.htm>. Проверено 02.03.11.

1.17 Тютюнник А., Савкин А., Чечельницкий Г. Оптимизация системы обращения с РАО на АЭС // Международная конференция «Ядерная энергетика в восточной Европе». – Варна 2002. – 22 с.

1.18 Dougherty D., Pietrzate R., Fuhrmann M., Colombo P. Accelerated Leach Tests Programme Annual Report, Rep. BNL-52042, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 1986.

1.19 Kalb P.D., Colombo P., Polyethylene Solidification of Low-Level Wastes, Topical Rep. BNL-51867, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 1984.

1.20 Установки сжигания твердых и жидких горючих радиоактивных отходов и цементации золы. [Электронный документ]. [http://www.venta-nt.ru/ust\\_tgro](http://www.venta-nt.ru/ust_tgro). Проверено 26.02.11.

1.21 Переработка всех видов промышленных отходов методами выпаривания, сжигания, прессования, сепарации пульпы, измельчения, цементирования, пылегазоочистки, ректификации [Электронный документ]. [http://sverd.ru/produce/waste\\_processing](http://sverd.ru/produce/waste_processing). Проверено 26.02.11.

1.22 Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Лунюшкин Б.И. и др. Технология обезвреживания жидких органических отходов // Вопросы радиационной безопасности. – 2001. – № 4. – С. 30 – 37.

1.23 Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Лунюшкин Б.И. и др. Способ переработки органических отходов. Патент РФ № 2130209. МКИ G21F9/32. Заявлено 19.12.97. Опубликовано 10.05.99.

1.24 Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Установка для обезвреживания органических отходов. Патент РФ № 2198024. МКИ B01J8/18. Заявлено 26.04.01. Опубликовано 10.02.03.

1.25 Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Lunyushkin B.I. a. e. Nontraditional application of catalysis - destruction of mixed radioactive organic wastes // Catalysis on the eve of the XXI century. Science and Engineering: Abstracts 2nd Intern. Memorial G.K. Boreskov Conf. 7-11 July 1997. – Novosibirsk, 1997. – Part II, С. 391 – 392.

1.26 Островский Ю.В. Обезвреживание твердых и жидких радиоактивных отходов предприятий атомной промышленности // Вопросы радиационной безопасности. – 2002. – № 4. – С. 3 – 10.

1.27 Масанов О.Л. Некоторые особенности сжигания органических радиоактивных отходов в аппарате с кипящим слоем // Атомная энергия. – 1995. – Т. 79, вып. 2. – С. 93 – 97.

1.28 Grabener K.H. Verbrennung von schwach radioaktiven Abfallen, Kraftwerke Union AG, Offenbach. - 1984.

1.29 Luyckx P., Deckers J. Pebble bed pyrolysis for the processing of alpha contaminated organic effluents // Proceedings of the Int. Conf. ICEM'99. – Nagoya, Japan, 1999.

1.30 Chrubasik A. Kemmler G., Scherbaum L. Process for the Treatment of Spent TBP Kerosene (Purex) Solvents // RECOD 87: Proc. of the Int. Conf. on Nuclear Fuel Waste Management. – French Nuclear Energy Society, Paris, 1987. – Vol. 2, P. 773.

1.31 Pyrolysis of radioactive organic waste. – Germany: NUCEM Technologies GmbH, 2007. – 12 p.

1.32 Ziegler D.L., Johnson A.J. Fluidized bed incineration of transuranic contaminated waste, Rep. RFP-2693. – Rockwell International Corp., Golden, CO, 1976. – 12 p.

1.33 Johnson A.J., Sheets J.R., Burkhardt S.C., Sedlmayr K.E. Development of a fluidized bed incineration process // Chemistry research and development, Progress report for July 1977 through May 1978, Rep. RFP-2818. – Rockwell International Corp., Golden, CO, 1979. – P. 20.

1.34 Johnson A.J., Burkhardt S.C., Ledford J.A., Williams P.M. Waste incineration and immobilization for nuclear facilities, Rep. RFP-2863 (Oct. 1977 – Mar. 1978). – Rockwell International Corp., Golden, CO, 1978. – 18 p.

1.35 Johnson A.J., Williams P.M., Burkhardt S.C., Ledford J.A., Gallagher K.Y. Waste incineration and immobilization for nuclear facilities, Rep. RFP-2944 (Apr. 1977 – Sep. 1978). – Rockwell International Corp., Golden, CO, 1978. – 18 p.

1.36 Miele L.J., Meyer F.G., Johnson A.J., Ziegler D.L. Rocky Flats Plant fluidized bed incinerator, Rep. RFP-3249. – Rockwell International Corp., Golden, CO, 1982. – 77 p.

1.37 Meyer F.G., Johnson A.J., Day G.D., Watson L.E. Fluidized bed incineration of nuclear waste, Rep. RFP-3311, Rockwell International Corp., Golden, CO. – 1983.

1.38 Holst L., Herbol R. Pyrolysis of ion exchange resins for volume reduction and inertisation // The 5th International Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM'95: Proc. Int. Conf. 3 – 7 September 1995, Berlin, Germany. – American Society of Mechanical Engineers, New York, 1995. – Vol. 2, P. 1037–1038.

1.39 Arai K. Volume reduction of low level wastes by steam reforming // The 8th International Conf. on Environmental Management ICEM'01: Proc. Int. Conf. 30 September – 4 October 2001, Bruges, Berlin, Germany. – American Society of Mechanical Engineers, New York, 2001.

1.40 Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Пиролиз отработанных экстракционных смесей в кипящем слое инертной насадки // Радиационная безопасность - атомная энергия: Материалы IV межд. конф. 24 – 28 сентября 2001 г. – СПб, 2001. – С. 225 – 226.

1.41 Терентьев А.И., Александров А.Б., Ковалев И.В. и др. Способ переработки органических радиоактивных отходов. Патент РФ № 2279726. МКИ G21F9/14. Заявлено 15.07.04. Опубликовано 10.07.06.

1.42 Бернардинер М.Н. Диоксины при термическом обезвреживании органических отходов // Экология и промышленность России. – 2000. – № 2. – С. 13 – 16.

1.43 Дмитриев С.А., Осколков Ю.А., Лифанов Ф.А. и др. Устройство для дожигания отходящих газов, образующихся при сжигании радиоактивных и токсичных отходов. Патент РФ № 2153716. МКИ G21F9/02. Заявлено 26.03.99. Опубликовано 27.07.00.

1.44 Бернардинер М.Н., Бернардинер И.М., Волков В.И. Выбор термических реакторов для обезвреживания органических отходов // Экология и промышленность России. – 2000. – № 6. – С. 14 – 17.

1.45 Wilks J.P., Holt N.S. Wet oxidation of mixed organic and inorganic radioactive sludge wastes from a water reactor // *Wastes Management*. – 1990. – Vol. 10, issue 3. – P. 197 – 203.

1.46 Wilks J.P., Holman, D.J., Holt N.S. Organic waste treatment by wet oxidation // *Chemspec Europe-91, BACS Symposium*. 1991.

1.47 Holman, D.J. Process options for treatment of organic-containing ILWs by wet oxidation // *Radioactive Waste Management 2: Proc. Int. Conf. Brighton, 1989*. – BNES, London, 1989. – P. 41 – 44.

1.48 Wilks J.P., Twissell M.A., Holt N.S. Application of wet oxidation to radioactive waste streams – A literature survey, Rep. AEA-D&R-0218, AEA Industrial technology, Harwell, UK.

1.49 Hutson G.V. Selection of a process for a waste solvent treatment plant at Sellafield. *Environmental Protection Bulletin* № 18. – 1992. – P. 3 – 9.

1.50 Piccinno T., Salluzzo A., Nardi L. Wet oxidation by hydrogen peroxide for the treatment of mixed radioactive and toxic organic wastes and waste waters // *Waste Management*. – 1991. – Vol. 11, issue 3. – P. 125 – 133.

1.51 El-Dissouky M.I., Abed El-Aziz M.M., El Mossalamy E.H. Wet-oxidation of spent organic waste tributyl phosphate/diluents // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2001. – Vol. 249. № 3. – P. 643 – 647.

1.52 Поляков А.С., Мартынов Б.В., Туголуков В.В. и др. Проблемы совершенствования технологических приемов и схем переработки жидких отходов

низкой и средней удельной активности // Атомная энергия. – 1989. – Т. 67, вып. 1. – С. 16 – 22.

1.53 Burlage R.S. Hooper S.W., Sayler G.S. The TOL (pWWO) catabolic plasmid // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1989. – Vol. 55. – P. 1323 – 1328.

1.54 Smith M.R. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria // *Biodegradation.* – 1990. – Vol. 1. – P. 191 – 206.

1.55 Cruden D.L., Wolfram J.H., Rogers R.D., Gibson D.T. Physiological properties of a *Pseudomonas* strain which grows with p-xylene in a two-phase (organic-aqueous) medium // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1992. – Vol. 58, № 9. – P. 2723 – 2729.

1.56 Wolfram J.H. Rogers R.D. Higdem D., Nowers D.A. Continuous biodegradation of waste xylene // 4<sup>th</sup> ASME Ann. Bioprocess Eng. Colloquium. – Dallas, 1990. – P. 61 – 67.

1.57 Chitra S. Biodegradation of surfactant bearing wastes // *Indian J. Environ. Prot.* – 1991. – Vol. 11, № 9. – P. 689 – 692.

1.58 Reineke W. Microbial degradation of haloaromatics // *Annu. Rev. Microbiol.* – 1988. – Vol. 42. – P. 263 – 287.

1.59 Apajalahti J.H.A., Salkinoja-Salonen M.S. Degradation of polychlorinated phenols by *Rhodococcus chlorophenolicus* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1986. – Vol. 25, № 1. – P. 62 – 67.

1.60 Harker A.R., Olsen R.J., Seidler R.J. Phenoxyacetic acid degradation by the 2,4-dechlorophenoxyacetic acid (TFD) pathway of plasmid pJP4: mapping and characterization of the TFD regulatory gene *tfd* // *J. Bacteriol.* – 1989. – Vol. 171, № 1. – P. 314 – 320.

1.61 Brainard J., Streitmeier B., Leonard P. Biodegradation of Contaminated Oils at Rocky Flats Plant, Rep. LA-UR-92-4247, Los Alamos Scientific Lab., NM, 1992.

1.62 Tusa E.H. Microbiological treatment of radioactive waste at Loviisa NPP // *Waste Management: Proc. Conf. Kyoto.* – Finland, 1989. – Vol. 1. – P. 137 – 140.

1.63 Tusa E. IVO's resin-eating bacteria make light work of waste treatment // *Nuclear Eng. Int.* – 1992. – Vol. 2. – P. 39.

1.64 Deguitre J.P., Stingre M. Procédé et dispositif pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives. Способ переработки масел и растворителей, загрязненных радиоактивными веществами, и устройство для его

осуществления. Патент Франции № 000170. МКИ6 C21F9/18. Заявлено 02.12.96. Опубликовано 29.10.98.

1.65 Krause H. ASD, Jahresbericht 1967, KFK-Bericht 888. – Karlsruhe, Abteilung Strahlenschutz und Dekontamination, 1968. – 68 p.

1.66 Krause H. ADB, Jahresbericht 1970, KFK-Bericht 1500. – Karlsruhe, Abteilung Dekontaminations Betriebe, 1972. – 137 p.

1.67 Drobnik S., Rep. AED-Conf-78-274-000, Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematic GmbH, Eggenstein-Leopoldshafen (1978).

1.68 Drobnik S. Treatment of organic waste solutions containing tributyl phosphate. KFK-1500, 1972. – P. 27 – 30.

1.69 Baehr W., Hild W., Drobnik S., Kahl L., Kelm M.; Kluger W.; Krause H., Finsterwalder W., Ruth W. Recent experiments on the treatment of medium level wastes and spent solvent and on fixation into bitumen // Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle: Proc. Symp. Vienna, 22 – 26 March 1976. – IAEA, Vienna, 1976. – Vol. 11. – P. 133 – 142.

1.70 Solomon L., Eschrich H., Humblet L. Treatment and disposal of TBP-kerosene waste by the Eurowatt process // Trans. Am. Nucl. Soc. – 1975. – Vol. 20. – P. 663 – 666.

1.71 Eschrich H., Humblet L., Van Geel J. Studies of the Treatment of Organic Wastes - Part V: The Eurowatt Process // International Solvent Extraction Conf. 6 – 12 September 1980. – Liege, Belgium, 1980. – 12 p.

1.72 Humblet L., Van Geel J. Application du procede Eurowatt aux solvents organiques uses dans une installation pilote, Rep. ETR-312. – New York: Ebasco Services Inc., 1981. – 33 p.

1.73 Баринова Э.А., Юрченко А.Ю., Карлин Ю.В. О возможности переработки органических радиоактивных отходов, содержащих трибутилфосфат // Четвертая конференция молодых ученых и специалистов с элементами научной школы РАДУГА-2011 «Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения»: Тезисы докладов. Сергиев Посад, 5-7 октября 2011 г. - Сергиев Посад: ООО «Все для Вас «Подмосковье», 2011. - С. 7 – 8.

1.74 Wiczorek H., Oser B. Development and active demonstration of acid digestion of plutonium-bearing waste // Nucl. Technol. – 1988. – Vol. 83. - № 1. – P.49 – 55.

1.75 Choi, Hong Yoon. Method for treating waste petroleum. Способ обращения с нефтяными отходами. Заявка на патент США 20100094073. МКИ G21F9/16. Filed 30.09.09. Publication date 15.04.10.

1.76 Иваненко В.И., Локшин Э.П., Авсарагов Х.Б., Калинин В.Т., Пантелеев В.Н., Васильева Н.Я. Способ очистки водных радиоактивных растворов от радионуклидов. Патент РФ № 1113209. МКИ G21F9/16. Заявлено 14.05.01. Опубликовано 27.02.03.

1.77 Augem, Jean-michel. Process for the radioactive decontamination of an oil. Процесс дезактивации радиоактивных масел. Патент США № 5075044. МКИ G21F9/12. Filed 30.06.87. Publication date 24.12.91.

1.78 Weber Adolphe. Verfahren zur reduction von radioactiven abfällen wie insbesondere ölen oder lösungsmitteln und anwendung dieses verfahrens zur behandlung eines activierten öls. Способ обращения с радиоактивными отходами, такими как масло или растворители. Патент Германии DE69506916(T2). МКИ G21F9/06. Заявлено 29.10.97. Опубликовано 23.12.98.

1.79 Weber Adolphe. Method for reducing radioactive waste, particularly oils and solvents. Метод сокращения радиоактивных отходов, в частности масел и растворителей. Патент США 5875406. МКИ G21F9/06. Заявлено 14.07.97. Опубликовано 23.02.99.

1.80 Лебедев В.И., Грибаненков С.В., Ларин Э.П., Сергеев Е.Г., Чватов В.Н. Способ очистки эксплуатационных масел от радиоактивных загрязнений. Патент РФ № 2069394. МКИ G21F9/16. Заявлено 18.08.93. Опубликовано 20.11.96.

1.81 Ларин Э.П., Чватов В.Н., Петров А.Г., Солдаткин А.В., Грибаненков С.В., Пивоваров В.П. Способ дезактивации эксплуатационных масел от радиоактивных загрязнений. Патент РФ № 2125745. МКИ G21F9/16. Заявлено 04.03.97. Опубликовано 27.01.99.

1.82 Сыченко В.М., Харушкин В.Л., Плешков И.М, Коновалов П.В., Мочалов А.П., Смирнов А.Л., Рычков В.Н., Зонов А.Л. Способ очистки сточных вод от радиоактивных компонентов и масла. Патент РФ № 2305335. МКИ G21F9/00. Заявлено 26.12.05. Опубликовано 27.08.07.

1.83 Belanger, Roger L. Method of removing radioactive wastes from oil. Метод удаления радиоактивных загрязнений из масла. Патент США 4615794. МКИ G21F9/06. Filed 20.08.84. Publication date 07.10.86.

1.84 Gerald A. Simiele, Robert A. Fjeld, Carlton Robertson. Radioactive decontamination of waste oil by filtration, centrifugation, and chelation // Nuclear and Chemical Waste Management. – 1987. – Vol. 7, issues 3-4 – P. 257 – 263.

1.85 Sazonov A.B., Veretennikova G.V., Magomedbecov E.P. Interaction of tritium with oils and tritiated waste oil decontamination // Fusion science and technology. – 2008. – Vol. 54, № 2. – P. 584 – 587.

1.86 Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Веретенникова Г.В., Самойлов С.А., Жарков А.В. Способ извлечение трития из отходов тритийсодержащих вакуумных масел // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, вып. 2. – С. 134 – 143.

1.87 Магомедбеков Э.П., Шалыгин В.А., Баранова О.А., Исаева М.Ю. Очистка вакуумного масла от трития методом изотопного обмена // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, вып. 2. – С. 129 – 134.

1.88 Копылов А.С., Верховский Е.И. Спецводоочистка на атомных электростанциях. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 208 с.

1.89 Dellamano J.C. Distillation as a pretreatment process of waste scintillation solutions. – Sao Paulo: Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Pub. IPEN 137, 1988. – 7 p.

1.90 Pradel P., et al. The organic waste treatment in UP3-La Hague. // RECOD-91: Proc. Int. Conf. – Sendai, 1991. – Vol. 2. – P. 1101 – 1106.

1.91 Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Сапрыкин В.Ф., Шпунт Л.Б., Сакулин С.В., Дулепов Ю.Н., Глушко В.В., Семенов Е.Н., Михайлова Н.А., Балахонов В.Г., Романов М.Е., Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Волк В.И. Регенерация отработавшего экстрагента ТБФ – разбавитель ректификацией с водяным паром // Радиохимия. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 252 – 259.

1.92 Davis W. Purification of degraded tributyl phosphate-hydrocarbon diluent solutions by distillation. – Oak Ridge, Tenn: Oak Ridge Natl. Lab., Rep. ORNL-3203, 1961. – 15 p.

1.93 Clark H.J., Nichols G.S. Purification of radioactive solvent with a flash vaporizer. – Savannah River Lab., Aiken, SC, Rep. DP-849, 1965. – 17 p.

1.94 Kil-jeong Kim, Jong-Sik Shon, Woo-Seog Ryu. A practical method for the disposal of radioactive organic waste // Nuclear engineering and technology. – December 2007. – Vol. 39 № 6. – P. 731 – 736.

1.95 Ford C.R. Steam stripping TBP-Amsco solutions from non-volatile contaminants. – Idaho Chemical Corp., Idaho Falls, ID, Rep. IDO-14546, 1961. – 17 p.

1.96 Barish E.L., Gilchrist J.L., Berk H.W., Allen R.O. Radioactive Waste Management at Biomedical and Academic Institutions // Proc. Conf. Seattle, 1983. – IAEA, Vienna, 1984. – P. 507 – 521.

1.97 Thomas K.T., Balu K., Khan A.A. Waste management at Trombay: operational experience // Management of low- and intermediate-level radioactive wastes: Proc. Conf. Aix-en-Provence, 1970. – IAEA, Vienna, 1970. – P. 581 – 599.

1.98 Options for the treatment and solidification of organic radioactive wastes. – Vienna: IAEA, TRS-294, 1989. – 76 p.

1.99 Nippon Atomic Industry Group Co. Способ отверждения цементированием маслосодержащих сточных вод с радиоактивными веществами. Патент Японии № 53008 879-B4. МКИ G21A 9/16. Заявлено 10.11.75. Опубликовано 01.04.78.

1.100 Stablax AG. Способ обработки масляных отходов. Патент ФРГ №DE 2944484 A-1. МКИ A62D 3/00, C04B 29/00. Заявлено 03.11.79. Приор. 08.11.78 №43654 GB.

1.101 Варлаков А.П. Разработка унифицированного технологического процесса цементирования жидких радиоактивных отходов // Атомная энергия. – 2010. – Т. 109, вып. 1. – С. 14 – 19.

1.102 Варлаков А.П., Горбунова О.А., Дмитриев С.А., Баринов А.С. Цементирование маслосодержащих радиоактивных отходов // Обращение с радиоактивными отходами: Материалы V Межд. научно-техн. конф. 29 ноября – 1 декабря 2008 г. – Москва, ВНИИАЭС, 2008. – С. 93 – 97.

1.103 Варлаков А.П., Невров Ю.В., Горбунова О.А., Дмитриев С.А., Баринов А.С. Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральные масла и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2317605. МКИ G21F9/16. Заявлено 04.07.06. Опубликовано 20.02.08.

1.104 Дмитриев С.А., Баринов А.С., Васендин Д.Р., Варлаков А.П., Горбунова О.А., Германов А.В. Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов. Патент РФ № 2361300. МКИ G21F9/16. Заявлено 19.11.07. Опубликовано 10.07.09.

1.105 Варлаков А.П., Германов А.В., Горбунова О.А. Разработка технологии цементированья маслосодержащих ЖРО с использованием пористых бетонов // Полярное сияние – 2007. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право: Тез. докл. X Межд. молодеж. науч. конф. – Москва, 2007. – С. 272 – 273.

1.106 Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров: Труды ГУП МосНПО «Радон»: Итоги научной деятельности 2004 г. / Под общей ред. С.А. Дмитриева. – М.: "IBDG", 2006, вып. 12. – 122 с.: ил.

1.107 Mrochek J.D., Gilliam T.M., McDaniel E.W. Grout formulation for the immobilization of mixed organic-containing wastes // Spectrum '86: Proceedings of the American Nuclear Society International Topical Meeting, Waste Management and Decommissioning. – American Nuclear Society, 1987. – P. 56 – 76.

1.108 Cowlam S.K. Personal communication, Apr. 1986.

1.109 Jones D.J., Remark, T. F. D'Muhala, and R. C. Ward. Solidification of Oil at the James A. Fitzpatrick Nuclear Power Station // Proceedings from the Int. Symp. on Alternative Low-Level Waste Technologies, 1986. – P. 311 – 315.

1.110 Clark D.E., Colombo P., Nelson R.M. Solidification of oils and organic liquids. – Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, Rep. BNL-51612, 1982. – 31 p.

1.111 Greenhalgh W.O. Immobilisation of Organic Liquid Wastes. – Hanford Engineering Development Lab. Richland, WA, Rep. HEDL-SA-3377-FA, 1985. – 7 p.

1.112 John E. Noakes. Отверждение органических отходов цементированием. Патент США № 5269975-A. МКИ G21 F 9/16. Заявлено 10.09.92. Опубликовано 14.12.93.

1.113 John E. Noakes. Отверждение органических отходов цементированием. Международный патент WO 92/150986 PCT/US92/01276. Заявлено 18.02.92. Приор. № 659748 от 21.02.91.

1.114 Richard H. Hall, John S. Brinkman. Immobilization of low-level oily radioactive waste // 16th Annual U.S. Department of Energy Low-level Radioactive Waste Management Conf. 12 December 1994. – Phoenix, Arizona, 1994. – 8 p.

1.115 Krasznai J.P. Research report 85-330-K, Ontario Hydro, Toronto, 1985.

1.116 Lin M., Mackenzie D.R. Tests of Absorbents and Solidification Techniques for Oil Wastes. - Brookhaven National Lab., Upton, NY, Rep. BNL-NUREG-51589, 1983. – 66 p.

1.117 Сазонов А.Б., Алешина А.В., Магомедбеков Э.П. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов путем включения в цементную матрицу // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 363 – 365.

1.118 Алешина А.В., Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов // Полярное сияние – 2009. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология: Тез. докл. XII Межд. молодеж. науч. конф. – Москва, 2009. – С. 21-23.

1.119 Никитин А.В., Тхун А.Д., Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Цементирование тритийсодержащих отходов вакуумных масел // Дни науки – 2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала: Тез. докл. XI научно-практич. конф. 27-28 апреля 2011 г. – Озерск, 2011. – С. 34 – 36.

1.120 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 // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2010. – Т. LIV, № 3. – С. 94 – 100.

1.121 Hawthorne S.H. Immobilization of Radioactive Waste Oil. // Ontario hydro research report 83-350-H, Oct. 1983. – Ontario hydro, Toronto, 1983.

1.122 Meldrum I.G., Fisher R.G., Plomer A.J. Oil solidifying additives for oil spills // Proceeding of the Fourth Arctic Marine Oil Spill Program Technical Seminar, 1981. – P. 325 – 352.

1.123 Ржехина Е. К., Каркозов В. Г., Аляпышев М. Ю. и др. // Переработка отработанного экстрагента UNEX-процесса// Радиохимия – 2007. – т. 49, № 5. – С. 432 – 436.

1.124 Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю., Смирнов И.В., Ржехина Е.К., Каркозов В.Г. Способ отверждения жидких органических веществ ароматического ряда.

Патент РФ № 2267500. МКИ C08G10/00. Заявлено 11.08.2003. Опубликовано 20.02.2005.

1.125 Nochar petrobond absorbent polymer tritiated oil solidification. Deactivation and Decommissioning Focus Area. – U.S Department of Energy, Office of Env. Management, DOE/EM-0598, 2001. – 37 p.

1.126 Langton C.A., Iversen G.M., Fondeur F., Creech G.D., Oji L.N., Cozzi A.D. Purex waste solidification. – Aiken, Westinghouse Savannah River Company, WSRC-TR-2001-00526, 2003. – 67 p.

1.127 Predisposal management of organic radioactive waste. – Vienna: IAEA, TRS-427, 2004. – 87 p.

1.128 Brunkow W.G., Campbell D., Giemer R., Gilbreath C., Rivera M. Solidification tests conducted on transuranic mixed oil waste at the Rocky Flats environmental technology site // Waste Management Conf. 24 – 28 February 2002. – Tucson, AZ. – 7 p.

1.129 Ryz M.A., Brunkow W.G., Campbell D. Demonstration solidification tests conducted on radioactively contaminated organic liquids at the AECL Whiteshell laboratories // Waste management conference 24 – 28 February 2002. – Tucson, Arizona, 2002. – 7 p.

1.130 Kelley D. Proven technologies for the treatment of complex radioactive liquid waste streams // The 10th international conference on environmental remediation and radioactive waste management 4-8 September 2005, ICEM 2005. – Glasgow, Scotland, 2005. – 7 p.

1.131 Похитонов Ю.А., Старченко В.А., Колобов Е.А., Dennis Kelley. Использование полимерных материалов для иммобилизации жидких радиоактивных и промышленных отходов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы V Межд. конф. 2 – 3 апреля 2008 г. – Харьков, , 2008. – С. 49-50.

1.132 Kelley D., Pokhitonov Y., Starchenko V. Application of high technology polymers for the immobilization and solidification of complex liquid radwaste types // Waste management conf. 23 – 27 February 2003. – Tucson, Arizona, 2003. – 6 p.

1.133 Pokhitonov Y., Kolobov E., Orlov A., Kelley D. Innovative technology for radwaste treatment for use in newly designed applications // The 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Env.

Remediation and Radioactive Waste Management ICEM 05 4 – 8 September 2005. – Glasgow, Scotland, 2005. – 7 p.

1.134 Штромбах Я.И., Платонов П.А., Лобанов Н.С., Чугунов О.К., Александров В.П., Зиновьев О.А. Эпоксидные компаунды для иммобилизации радиоактивных отходов // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, вып. 5. – С. 348 – 351.

1.135 Filter, Harold E., Drake, Stevens S. Process for encapsulating radioactive organic liquids in a resin. Процесс инкапсуляции радиоактивных органических жидкостей в смоле. Patent USA № 4405512. МКИ G21F9/16. Filed 03.12.80. Publication date 20.09.83.

1.136 Drake, Stevens S., Filter, Harold E. Process for encapsulating radioactive organic liquids in a resin. Процесс инкапсуляции радиоактивных органических жидкостей в смоле. Patent USA № 4382026. МКИ G21F9/16. Filed 30.01.81. Publication date 03.05.83.

1.137 Krasznai J.P. Solidification of Liquid Wastes from the Freon Based Dry Cleaning // Research Rep. 86-171-K, Ontario hydro, Ottawa, Aug. 1986.

1.138 Pringle, Thomas G. Process for encapsulation of oily liquid waste materials. Процесс инкапсуляции маслянистых жидких отходов. Patent USA № 4975224. МКИ G21F9/16. Filed 13.03.89. Publication date 04.12.90.

1.139 Ржехина Е.К., Горюнов Е.В., Мясникова И.В., Смирнов И.В. Применение полимеров для отверждения органических жидких радиоактивных отходов // Материалы III инновационного форума РОСАТОМА: июнь 2008 г. – Москва, 2008. – С. 143-145.

1.140 Татаринцева Е.А., Бычкова Е.В., Панова Л.Г., Артеменко С.Е. Использование отходов химических производств для наполнения полимерных матриц // Экология и промышленность России. – 2003. – № 5. – С. 15 – 16.

1.141 ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. – Введ. 2003-01-01.

1.142 НП-055-04 «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» от 19.10.2004 г.

1.143 Киреева Ю.И. Строительные материалы: учебное пособие / 2-е изд. – Минск: Новое знание, 2006. – 400 с.

1.144 Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. – Озерск: РИ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2011. – 144 с.

1.145 Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2000. – 303 с.

1.146 Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие. – Ростов на Дону: Феникс, 2007. – 221 с.

1.147 Баженов Ю.М. Технология бетона: Учебник. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.

1.148 Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с.

1.149 Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть I: Справ. / Под ред. П.Г. Комохова. – С-Пб.: НПО Профессионал, 2007. – 804 с.: ил.

1.150 Корнеев В.И., Брыков А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности / Цемент и его применение, 2010, № 2. – С. 51-55.

1.151 Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с., ил.

1.152 Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1975. – 444 с.

1.153 Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

1.154 Кузьменков М.И., Хотянович О.Е. Химическая технология вяжущих веществ. Учебное пособие. Минск: БГТУ, 2008. – 276 с.

1.155 Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. Под ред Ю.К. Годовского. М.: Химия, 1979. - 440 с.

1.156 Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд, 1995. – 370 с.

1.157 Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1972. – 964 с.

1.158 Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердяев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. – 232 с.

1.159 Николаев А. Ф. Технология полимерных материалов. Учебное пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов и др.; под общ. ред. В. К. Крыжановского. - СПб.: Профессия, 2008. - 544 с., ил.

1.160 Технические свойства полимерных материалов учеб-справ. Учебно-справочное пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская. -2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.

## **К главе 2**

2.1 Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор // Российский хим. журн. – 1995. – Т. 39. – С.7 – 13.

2.2 Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах // Журн. физ. хим. – 1965. – Т.39, № 6. – С. 305 – 1317.

2.3 Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 12. – С. 2680 – 2684.

2.4 Polyakov N., Dubinin M., Kataeva L., Petukhova G. // Porous structure and adsorption properties for active carbons // Pure Appl. Chem. – 1990. – V. 65. – P. 2189 – 2193.

2.5 Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. Общая характеристика микро- и супермикропор для щелевидной модели // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 8. – С. 1691 – 1696.

2.6 Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

2.7 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

2.8 ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии [Текст]. – Введ. 1983-07-01.

2.9 ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания [Текст]. – Введ. 2004-07-01.

2.10 Инструкция предприятия. Масла смазочные. Методика приготовления источников для измерения активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов [Текст]: МП-0401-141-04 ЦЗЛ / ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Биричева Н.Г., Бирюкова М.А. – Инв. № ЦЛ/7326.

2.11 Альфа-излучающие радионуклиды. Методика выполнения измерений активности в пробах веществ при радиологическом контроле объектов окружающей среды на радиометре-автомате NRR-610 [Текст]: МП 0401-38-00 ЦЗЛ / ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Пряничников А.Г. – Инв. № ЦЛ/6068.

2.12 Масла технические и нефтепродукты. Методика количественного химического анализа в водных растворах методом инфракрасной спектроскопии [Текст]: МП-0401-31-00 ЦЗЛ / ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Бирюкова М.А. – Инв. № ЦЛ/6000.

### К главе 3

3.1 Nochar petrobond absorbent polymer tritiated oil solidification. Deactivation and Decommissioning Focus Area. – U.S Department of Energy, Office of Env. Management, DOE/EM-0598, 2001. – 37 p.

3.2 Дубинин М.М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 1957. – С. 9 – 33.

3.3 Химические и физические свойства углерода / Под ред. Уолкнера Ф. – М.: Мир, 1969. – 366 с.

3.4 Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

3.5 YUPAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry // Pure Appl. Chem. – 1972. – V.31. – P. 578.

3.6 Первоначальные сведения о строении молекул [Электронный документ]. <http://thephysics.org.ua.html>. Проверено 25.09.2013.

3.7 Дриц М.Е. Свойства элементов. – Справочник. – М.: Metallurgia, 1985. – 672 с.

## Основные результаты исследований опубликованы в следующих работах:

### Статьи

1. **Волкова Т.С.**, Тананаев И.Г., Слюнчев О.М., Бобров П.А. Способы обращения с органическими ЖРО // Вопросы радиационной безопасности – 2012. – № 1. – С. 48 – 60.

2. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М., Козлов П.В. Отверждение отработанных масел в полимерную матрицу // Химическая технология – 2012. – Т.13, № 7. – С. 441 – 447.

3. **Волкова Т.С.**, Тананаев И.Г., Слюнчев О.М., Козлов П.В. Использование углеродных материалов для отверждения отработанных масел // Химическая технология – 2012. – Т.13, № 8. – С. 507 – 511.

4. **Волкова Т.С.**, Тананаев И.Г., Слюнчев О.М. Перспективы использования полимеров нового поколения «Nochar» при иммобилизации жидких органических отходов химико-металлургического производства // Вопросы радиационной безопасности – 2012. – № 4. – С. 3 – 9.

5. **Волкова Т.С.**, Тананаев И.Г., Волков В.С., Слюнчев О.М. Удаление радионуклидов из отработанных технических масел // Радиохимия – 2013. – Т.55, № 1. – С. 88 – 92.

6. **Волкова Т.С.**, Тананаев И.Г., Волков В.С., Слюнчев О.М. Изучение химической стойкости полимерных компаундов, содержащих отработанное вакуумное масло, загрязненное радионуклидами // Радиохимия – 2013. – Т.55, № 4. – С. 374 – 377.

### Тезисы докладов

7. **Волкова Т.С.**, Козлов П.В., Слюнчев О.М. Адсорбционная контактная очистка отработанных технических масел, загрязненных радионуклидами // Тр. 11-й Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Естественные науки. Часть 9. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Самара: изд-во СГОУ, 26-28 декабря 2010 г. – С. 11 – 15.

8. Козлов П.В., **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Отверждение радиоактивных масел методом цементирования // Тр. 11-й Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Естественные науки. Часть 9.

Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Самара: изд-во СГОУ, 26-28 декабря 2010 г. – С. 24 – 29.

9. **Волкова Т.С.**, Козлов П.В., Слюнчев О.М. Исследование возможности адсорбционной очистки отработанных радиоактивно загрязненных технических масел // Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск, 6-10 сентября 2010 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2010. – С. 128 – 130.

10. **Волкова Т.С.**, Козлов П.В., Слюнчев О.М. Коагуляционная очистка отработанных технических масел, загрязненных радионуклидами // Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность». Северск, 15-19 ноября 2010 г. - Северск: СТИ НИЯУ (МИФИ), 2010. – С. 161 – 164.

11. Козлов П.В., **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Отверждение маслосодержащих осадков в полимерную матрицу // Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность». Северск, 15-19 ноября 2010 г. - Северск: СТИ НИЯУ (МИФИ), 2010. – С. 188 – 192.

12. **Волкова Т.С.**, Козлов П.В., Слюнчев О.М. Комбинированная очистка отработанных технических масел и последующее отверждение вторичных отходов // XI научно-практическая конференция “Дни науки – 2011. Ядерно-промышленный комплекс Урала”: Том 1. Тезисы докладов. Озерск, 27-28 апреля 2011 г. – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, ФГУП «ПО «Маяк» 2011. – С. 37 – 39.

13. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М., Волков В.С. Использование полимеров в качестве матриц для иммобилизации отработанных технических масел // Четвертая конференция молодых ученых и специалистов с элементами научной школы РАДУГА-2011 «Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения»: Тезисы докладов. Сергиев Посад, 5-7 октября 2011 г. – Сергиев Посад: ООО «Все для Вас «Подмосковье», 2011. – С. 28 – 29.

14. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Использование адсорбентов при иммобилизации отработанных технических масел в полимерную матрицу // VI отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность»:

Сборник докладов. Железногорск, Красноярский край, 08-11 ноября 2011 г. – Железногорск: ФГУП «ГХК», 2011. – С. 59 – 61.

15. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Радиационная стойкость полимерных компаундов, содержащих отработанное вакуумное масло // XII научно-практическая конференция “Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ – 2012”. 60-летию института посвящается: Том 1. Материалы конференции. Озерск, 25-26 апреля 2012 г. – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2012. – С. 17 – 19.

16. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Результаты инвентаризации отработанных технических масел накопленных на химико-металлургическом производстве // Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 10-14 сентября 2012 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. – С. 100 – 102.

17. **Волкова Т.С.**, Волков В.С., Слюнчев О.М. Отверждение экстракционной смеси «ТБФ - РЭД» методом цементирования // Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 10-14 сентября 2012 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. – С. 99 – 100.

18. **Волкова Т.С.**, Слюнчев О.М. Современные технологии иммобилизации органических радиоактивных отходов, образующихся на ФГУП «ПО «Маяк» // Седьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2012»: Тезисы докладов. г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012. – С. 202.

19. **Волкова Т.С.** Синтетические полимеры «Nochar» как эффективные сорбенты органических жидких радиоактивных отходов при их иммобилизации // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Тезисы докладов. Радиохимия и радиоэкология. Москва, 8-13 апреля 2013 г. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. – С. 6.

20. **Волкова Т.С.** Сорбционный подход при цементировании органических ЖРО // XIII научно-практическая конференция «Дни науки – 2013». Тезисы докладов: Том 2. Озерск, 26-27 апреля 2013 г. – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 14 – 16.