УДК 544.58; 546.11.027

ОТВЕРЖДЕНИЕ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ВАКУУМНЫХ МАСЕЛ*Г.В. Абросимова, А.В. Никитин, А.Б. Сазонов, Э.П. Магомедбеков**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

Перемещение трития с помощью вакуумных насосов создаёт проблему обращения с маслами, загрязнёнными тритием. Высокая поглощающая способность терморасширенного графита (ТРГ) по отношению к углеводородам может быть использована при отверждении отходов тритийсодержащих масел. В работе представлены результаты исследования структуры и морфологии ТРГ, синтезируемого сульфатным методом из природного графита, его поглощающей способности по отношению к минеральным маслам, а также удерживающей способности композиций «масло—ТРГ», «масло—ТРГ—цемент» и «масло—ТРГ—битум» по отношению к тритию. Установлено, что цементные и битумные композиции с ТРГ действительно могут использоваться для включения в них масляных тритийсодержащих отходов с целью безопасного длительного хранения: коэффициент диффузии трития в композиции «масло—ТРГ» по порядку величины равен 10^{-16} — 10^{-15} м²/с. Сравнение скоростей выщелачивания показывает, что битумные компаунды характеризуются лучшей удерживающей способностью, однако они уступают цементным по простоте операций при отверждении отходов.

Ключевые слова: тритий, вакуумные масла, отверждение, терморасширенный графит, цементирование, битумирование, выщелачивание.

SOLIDIFICATION OF TRITIUM-CONTAINING PUMP OIL WASTE*G.V. Abrosimova, A.V. Nikitin, A.B. Sazonov, E.P. Magomedbekov**D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

Transportation of tritium by means of vacuum pumps creates a problem of tritium-contaminated oil processing. High absorbing ability of the thermally expanded graphite (TEG) in relation to hydrocarbons can be used in solidification of tritium-containing waste oil. Results of the study concerning structure and morphology of TEG synthesized from natural graphite by sulphatic method, TEG absorbing ability with respect to mineral oil, and immobilization of tritium in the «oil—TEG», «oil—TEG—cement paste» and «oil—TEG—bitumen» compounds are presented in the work. It is shown that cement and bitumen compounds with TEG can be really used to incorporate tritium-containing oil for its safe long-time storage: the diffusion coefficients of tritium in «oil—TEG» compounds are 10^{-16} — 10^{-15} m²/s by the order of magnitude. Comparison of leaching rates shows that bitumen compounds are characterized by the better tritium immobilization; however they seem to be worse than cement ones in simplicity of operations needed for waste solidification.

Key words: tritium, pump oils, solidification, thermally expanded graphite, cementation, bituminization, leaching.

ВВЕДЕНИЕ

При перемещении газовых смесей, содержащих тритий, с помощью масляных насосов в маслах накапливаются продукты их взаимодействия с тритием. В результате удельная активность отработанных масел достигает 10^3 Ки/кг и более [1]. Загрязнённые радионуклидами масла не подлежат возврату на нефтебазы и поэтому накапливаются и хранятся на территориях соответствующих цехов и во временных хранилищах. Длительное хранение высокоактивных отходов (ВАО) в жидком виде потенциально небезопасно.

В отработанных вакуумных маслах основная доля трития химически связана с продуктами парциального окисления углеводородов. В связи с этим для извлечения из масел тритийсодержащих примесей может быть использован сорбционный метод с последующей регенерацией трития и сорбента [2]. Данный способ обращения позволяет перевести жидкие ВАО в отходы средней активности, хранение которых в отвержденном виде связано с меньшей опасностью радиоактивного загрязнения.

Высокая удерживающая способность ряда углеродных сорбентов по отношению к углеводородам масел может быть использована при отверждении масляных отходов средней активности, т.е. после извлечения из отработанного масла основной доли трития. Сорбция масла микропорами позволяет снизить дозовую нагрузку на сорбат (за счёт поглощения значительной части энергии излучения твёрдым материалом) и тем самым уменьшить выход газообразных продуктов радиолиза. Насыщенный маслом сорбент представляет удобным объектом для включения в цементную матрицу: предварительная сорбция помогает избежать расслаивания фаз при цементировании и снижения прочностных характеристик цементного камня. При отверждении возможно использование и других матриц, синтезируемых холодным

способом, однако цемент является наиболее доступным материалом, обладающим подходящими свойствами [3]. Альтернативой цементированию может стать битумирование, проводимое при температуре не выше 150 °С. Преимуществом данного метода является хорошая влагостойкость образующихся компаундов.

В качестве сорбента масел для их отверждения путем включения в цемент или битум может использоваться терморасширенный графит (ТРГ): углеродный материал с низкой плотностью и высокой сорбционной способностью. ТРГ — это подвергнутый термообработке интеркалированный графит (ИГ), соединение внедрения графита. В зависимости от назначения конечного продукта в качестве агентов для интеркалирования графита могут быть использованы щелочные металлы, хлориды и фториды некоторых металлов, F_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, а также смеси кислот. ТРГ получается кратковременным («ударным») нагреванием (термолизом) оксида графита (продукта гидролиза ИГ) до высокой температуры. При термолизе происходит удаление образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц, которому предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к деформациям графитовых слоёв при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках и скручиванию слоёв. Кроме того, в процессе термического расширения происходит расщепление кристаллитов графита по оси a [4].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе для получения ТРГ был выбран сульфатный метод синтеза ИГ с применением в качестве окислителя CrO_3 . Положительный эффект данного способа состоит в получении ИГ с высоким объёмом вспучивания при относительно низкой температуре. Этот способ экономичен и может быть реализован в промышленных условиях.

На первой стадии процесса обработки графита водным раствором CrO_3 происходит предварительное окисление поверхности графита и прилегающих к ней областей матрицы графита, сопровождающееся образованием активных поверхностных центров $[nC \cdot CrO_3]$ и внедрением окислителя в краевые области межслоевых пространств. Предварительная активация способствует интеркалированию ионов HSO_4^- , сольватированных молекулами H_2SO_4 , которая реализуется при последующей обработке активированного графита концентрированной H_2SO_4 . За счёт предварительной активации последующее окисление с образованием гидросульфата графита $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ [5] реализуется в адсорбционном слое на поверхности частиц графита и не требует большого избытка интеркалирующего раствора. Присутствующей в растворе CrO_3 воды достаточно для равномерного распределения окислителя по поверхности и осуществления предварительной активации [6].

Для синтеза ТРГ использовали природный чешуйчатый графит с зольностью 7% и влажностью не более 1%, а также электродный графит особой чистоты (класс ОСЧ-7-4). Насыщенный при 22 ± 2 °С водный раствор хромового ангидрида готовили растворением хромового ангидрида технического марки А (ГОСТ 2548-77) в дистиллированной воде. Для интеркалирования использовали концентрированную серную кислоту H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77). Необходимые объёмы раствора окислителя и H_2SO_4 (0,3 и 0,8 мл соответственно на 1 г графита) вводили в стеклянный реактор последовательно, реакционную массу непрерывно перемешивали. Время обработки графита раствором окислителя составляло не менее 10 мин, длительность обработки кислотой также не менее 10 мин. При обработке графита наблюдался значительный разогрев реакционной массы вследствие экзотермичности интеркалирования и высокой теплоты гидратации H_2SO_4 водой, вводимой вместе с окислителем. После завершения окисления графита получаемый ИГ подвергали гидролизу и промывали на фильтре до нейтрального pH стекающей воды. Содержание соединений хрома в промывных водах контролировали визуально (отсутствие окраски стекающей воды). Отмытый оксид графита сушили при 100—120 °С до остаточной влажности не более 1%. Полученный продукт представлял собой порошок чёрно-серого цвета, стабильный при хранении на воздухе.

Были приготовлены образцы ТРГ, различавшиеся как видом сырья, так и температурой термообработки. Образец № 1 был получен путём нагревания порции оксида графита в кварцевой пробирке на пламени газовой горелки, образец № 2 — путем сушки того же оксида графита при 120 °С. Образцы № 3—12 полу-

чали нагреванием в циркониевом тигле, раскалённом на пламени газовой горелки, при этом оксид графита добавляли в тигель порциями по 0,5 мл. Насыпную плотность ТРГ определяли в условиях свободного падения под действием силы тяжести, без дополнительного уплотнения графитовой «пены».

Характеристики полученных образцов ТРГ представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Способы приготовления и характеристики образцов ТРГ

№ образца	Сырье	Размер частиц, мкм	Температура термообработки, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Емкость ТРГ по маслу, см ³ /г	Масла в цементном компаунде, % об.
1	Электродный графит Природный чешуйчатый графит	≤40	120	0,30	3,1	—
2		1000—1100	0,20	3,1	—	
3 ¹			0,011	17,3	18	
4			0,02	14,4	24	
5 ²		100—800	750—800	0,03	7,1	18
6 ³				0,02	16,7	33
7 ⁴				0,02	15,1	25
8 ⁵		100—500		0,02	11,1	26
9 ⁶				0,02	17,0	28
10 ⁷				0,028	10,9	18
11 ⁸				0,035	10,7	21
12 ⁹				0,009	23,1	43

¹ Графит размалывался в среде этанола.

² Оксид графита сушился при 100 °С в течение 2 сут.

³ Гидролиз гидросульфата 10 мин.

⁴ 30 мин.

⁵ 2 ч.

⁶ 24 ч.

⁷ Концентрация CrO₃ 60% мас.

⁸ Окисление смесью HNO₃ и H₂SO₄.

⁹ 1,5-кратный избыток CrO₃.

Углеродные материалы (графит, оксид графита и ТРГ) исследовали методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр D2 Phaser (Bruker), излучение Cu—K_α, фильтр Ni). Электронная микрофото съёмка поверхности порошков углеродных материалов и рентгеноспектральный микроанализ были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LM (Tescan) с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments). Распределение частиц по размерам изучалось с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette-22 (Fritsch). Измерение удельной поверхности образцов методом адсорбции азота проводили на автоматическом анализаторе QUADRASORB SI (Quantachrome), изотермы адсорбции обрабатывались по уравнению БЭТ.

Масло, которым пропитывались образцы ТРГ, было приготовлено путём разбавления отработанного тритийсодержащего вакуумного масла ВМ-5с активностью ~10¹⁰ Бк/г таким же свежим маслом. Измеренная активность смеси составила 5,75·10³ Бк/г. К образцам ТРГ № 1 и 2 масло добавлялось до получения пасты, пригодной для формования сферических гранул. Диаметр гранул в обоих случаях был равен 1,4 см, каждый образец содержал 1 см³ масла (около 70% об.). Гранулы помещались в ёмкость с дистиллированной водой. Температура в ходе выщелачивания поддерживалась равной 24—25 °С. Удельная активность воды (*a*) определялась жидкостным сцинтилляционным методом на радиометре СЖС-04к. Расчёт степени выщелачивания *S* проводили согласно формуле

$$S = \frac{aV}{a_0mv}, \quad (1)$$

где *V* — объём водной фазы в ёмкости, мл; *a*₀ — удельная активность масла, Бк/г; *m* — масса масла в образце, г; *v* — объём пробы водной фазы, мл.

Для получения цементных компаундов с тритийсодержащим маслом и исследования скорости выщелачивания трития использовали образцы, синтезированные из природного чешуйчатого графита и вследствие этого характеризующиеся более высокой ёмкостью по маслу (см. табл. 1). Компаунды готовили путём перемешивания порошка ТРГ, пропитанного вакуумным маслом, и цементного теста (портландцемент М-500, водоцементное отношение 0,35). Полученные блоки имели форму цилиндров

диаметром 3,5 и высотой 1 см (образцы № 3—5) или 3,5 см (образцы № 6—12). Степень включения масла в компаунд определялась поглощающей способностью полученного образца ТРГ и варьировалась от 18 до 43% об. (см. табл. 1). Блоки выдерживались в течение 28 сут до приобретения полных прочностных свойств. Перед экспериментом по выщелачиванию трития поверхность блоков с образцами ТРГ № 6—12 покрывали эпоксидной смолой ЭДП, толщина покрытия составляла около 0,5 мм.

Для получения битумных компаундов был выбран нефтяной битум БН-90/10 (температура размягчения 90 °С) и образец ТРГ № 7 (см. табл. 1). Всего было исследовано девять образцов, различавшихся содержанием масла. Массы образцов и массовые доли масла в каждом из них представлены в табл. 2. Навеска ТРГ с насыпной плотностью около 0,02 г/см³ в каждом случае составляла 0,1 г. ТРГ насыщался отработанным вакуумным маслом и выдерживался в течение суток. Битумирование ТРГ с маслом проводилось в бумажных формах в виде цилиндров диаметром 3 см. Образцы № 1, 2 и 3 готовились путём равномерного заполнения формы битумной стружкой и ТРГ, сорбиравшим вакуумное масло. Образцы № 4—9 готовились следующим образом: на дне и стенках бумажного цилиндра формировался небольшой слой из битумной стружки, далее на получившуюся подложку выкладывался ТРГ и сверху засыпался битумной стружкой. Непосредственно битумирование проводилось в течение 20 мин при температуре 135 °С. После охлаждения блоки отделялись от формы и помещались в ёмкости для выщелачивания.

Таблица 2. Содержание масла в битумных компаундах

№ образца	Масса образца, г	Массовая доля масла, %
1	12,0	4,2
2	11,1	9,0
3	11,1	13,5
4	7,5	20,0
5	7,1	21,1
6	6,8	22,1
7	6,3	23,8
8	6,1	24,6
9	4,6	32,6

Химические формы трития в воде после выщелачивания и в отработанном масле устанавливались по его концентрированию в водной или углеводородной фазе. К воде после выщелачивания добавляли н-гептан (хч) в соотношении 1:1 по объёму. После многократных циклов встряхивания и расслаивания эмульсии проводили разделение водной и органической фазы. Каждую из фаз анализировали на содержание трития. Аналогичным образом исследовали раствор отработанного тритийсодержащего масла в н-гептане после прибавления к нему равного объёма дистиллированной воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах природного графита, использовавшегося для приготовления ТРГ, оксида графита, а также самого ТРГ присутствуют основные отражения, характерные для слоистой структуры графита: (002) и (004). В первых двух случаях удалось зарегистрировать и отражение от плоскости (006) [7]. Отсутствие неосновных линий на дифрактограммах графита и оксида графита свидетельствует об отсутствии трёхмерного упорядочения. Размер областей когерентного рассеяния в направлении оси *c*, рассчитанный по формуле Шеррера:

$$L_c = \frac{0,94\lambda}{(\beta - \beta_i)\cos\theta}, \quad (2)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина линии (002) на полувысоте; β_i — инструментальное уширение; θ — угол отражения, значительно уменьшается при переходе от сырья к оксиду графита в результате окисления. Сводка дифрактометрических данных представлена в табл. 3.

Ударный нагрев оксида графита приводит к образованию ТРГ, характеризующегося менее совершенной кристаллической структурой, чем сырьё или оксид графита, о чём свидетельствует появление «галло» на дифрактограмме. Кроме того, наряду с отражением (002), соответствующим межплоскостному расстоянию 3,34 Å, появляется его плохо разрешённый сателлит, положение которого соответствует

расстоянию 3,39 Å. Таким образом, в результате термообработки нарушается дальний порядок в упаковке атомных слоёв в направлении оси *c*. Появление отражения (101) указывает на корреляцию в расположении атомов, принадлежащих разным слоям.

Т а б л и ц а 3. Дифракционные данные об углеродных материалах

Природный графит				Оксид графита				ТРГ			
2θ, град	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	2θ, град	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	2θ, град	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
26,79	100	3,325	0 0 2	26,55	100	3,355	0 0 2	26,28	83	3,388	0 0 2
54,79	6	1,674	0 0 4	54,69	3	1,677	0 0 4	26,67	100	3,340	0 0 2
87,06	1	1,118	0 0 6	86,75	1	1,122	0 0 6	44,03	3	2,055	1 0 1
								54,55	3	1,681	0 0 4
β, град		0,5		β, град		0,9		β, град		1,1 ¹	
<i>L_c</i> , Å		170		<i>L_c</i> , Å		95		<i>L_c</i> , Å		77 ²	

¹ Суммарная ширина линии (002), включающая сателлит.

² Рассчитано по суммарной ширине.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии частиц оксида графита и ТРГ. Можно видеть, что последним присуща складчатая структура с большим количеством щелевидных пор. Частицы расщеплены, главным образом, в направлении укладки слоёв и состоят из пачек-лент, толщина которых по данным микрофотосъёмки не превышает 100 нм. Удельная поверхность разных образцов ТРГ составляет от 60 до 85 м²/г, что соответствует толщине сплошных многоатомных слоёв 110—150 Å. Последние значения, в свою очередь, неплохо согласуются с размером области когерентного рассеяния *L_c* = 77 Å (см. табл. 3).

Рис. 1. Микрофотографии частиц оксида графита (а) и ТРГ (б)

Элементный состав поверхности углеродных материалов (ТРГ представлен образцом № 12) приведён в табл. 4. Рентгеноспектральный микроанализ ТРГ показал присутствие на его поверхности кислорода, серы и хрома, что является следствием способа приготовления прекурсора — оксида графита. Кроме того, отмечено содержание алюминия и кремния — типичных минеральных примесей в графите природного происхождения.

Т а б л и ц а 4. Элементный состав поверхности углеродных материалов, ат. %

Материал	C	O	Al	Si	S	Ca	Cr	Fe
Графит	96,47	3,34	—	0,06	—	0,04	—	0,09
Оксид графита	85,16	15,59	—	—	0,92	—	0,27	0,06
ТРГ	94,97	4,76	0,15	0,03	0,08	—	0,04	—

При высокотемпературной обработке оксид графита освобождается от кислорода, серы и хрома, происходит значительное увеличение размеров частиц. Насыпная плотность полученных образцов ТРГ варьируется, в основном, в диапазоне 0,01—0,03 г/см³ (см. табл. 1). Исключение составляют высокоплотные образцы № 1 и 2, полученные из электродного графита и вследствие этого мало напоминающие материал, свойства которого обсуждались ранее. Очевидно, скрытокристаллическая структура сырья не позволила в данном случае получить прекурсор с хорошим потенциалом расширения. Однако при контакте образцов № 1 и 2 с маслом была получена нетекучая паста, хорошо удерживающая масло, вследствие чего интерес представил эксперимент по выщелачиванию из неё трития.

Кинетические кривые выщелачивания трития из сферических гранул композиций «масло—ТРГ» (образцы № 1—2) представлены на рис. 2. В табл. 5 приведены значения параметров уравнения

$$S = At^B, \quad (3)$$

описывающего кинетику выщелачивания. Можно видеть, что степенная зависимость хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, причём показатель степени близок к 0,5. В частности, аппроксимация кинетической кривой для образца № 1 уравнением (3), в котором показатель строго равен 0,5, оказывается также вполне удовлетворительной. Это говорит о том, что в данном случае лимитирующей стадией выщелачивания трития оказывается его диффузия в твёрдой фазе.

Таблица 5. Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и эффективные коэффициенты диффузии трития в ТРГ

№ образца	$A \cdot 10^3$	B	R^2	$D, 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$
1	3,1	0,58	0,992	7,8
	4,2	0,5	0,990	
2	4,6	0,59	0,985	22

Условия и результаты проведённого эксперимента позволяют определить эффективный коэффициент диффузии трития D . Для сферической частицы при выделении целевого компонента (в данном случае трития) в постоянный объём жидкой фазы при условии быстрого выравнивания концентрации в объёме жидкости количество целевого компонента внутри частицы радиусом r к моменту времени t равно

$$S(t) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6\omega(1+\omega)}{9+9\omega+\omega^2\mu_i^2} \exp\left(-\frac{\mu_i^2 Dt}{r^2}\right), \quad (4)$$

где μ_i — положительные корни уравнения

$$\operatorname{tg} \mu_i = \frac{3\mu_i}{3+\omega\mu_i^2}, \quad (5)$$

$\omega = V_{\text{ж}}/V_{\text{тв}}$ — отношение объёмов жидкой и твёрдой фаз [8]. Определение коэффициента диффузии для образца № 1 по уравнениям (4), (5), в которых соотношение объёмов фаз принято равным среднему по времени в течение эксперимента ($\omega = 12$), даёт весьма малую величину: $7,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом корневая зависимость $S = 0,0042t^{0,5}$ и результаты расчёта по уравнениям (4), (5) при $D = 7,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\omega = 12$ совпадают с хорошей точностью.

Как следует из результатов, образец ТРГ № 1 отличается лучшей удерживающей способностью, чем образец № 2. Очевидно, причина отличия заключается в том, что образцы ТРГ были приготовлены в различных температурных условиях. Как известно, понижение температуры термообработки приводит к неполному удалению остатков серной кислоты и воды из межслоевых пространств ТРГ. В свою очередь, при взаимодействии остаточной H_2SO_4 с маслом возможны реакции с образованием тритийсодержащих продуктов с меньшей молекулярной массой, обладающих более высокой под-

Рис. 2. Кривые выщелачивания трития из ТРГ: ♦ — образец № 1; ■ — образец № 2

вижностью. Возможны также реакции изотопного обмена трития с водородом воды. Вследствие как тех, так и других процессов выщелачивание трития происходит быстрее. Таким образом, для получения ТРГ, обладающего более высокой удерживающей способностью по отношению к тритию, необходимо максимально полное удаление из них остатков H_2SO_4 .

Перечисленные химические превращения, не влияя на количество выщелачиваемого трития, влияют, как это следует из результатов эксперимента, на эффективный коэффициент диффузии: именно диффузионная подвижность тритийсодержащих молекул в твёрдой фазе определяет скорость выщелачивания. Уменьшение температуры термообработки увеличивает эффективный коэффициент диффузии. Таким образом, можно предположить, что взаимодействие тритийсодержащих молекул с поверхностью ТРГ, содержащей химически активные функциональные группы или адсорбированные реагенты, влечёт за собой изменение химической формы трития (в результате деструкции или изотопного обмена) либо разрушение агрегатов таких молекул. Эти изменения могут сопровождаться уменьшением средней молекулярной массы диффундирующего компонента и, соответственно, увеличением подвижности.

Изучение распределения трития между водной и органической фазами до и после контакта активного масла с ТРГ подтверждает это предположение. Тритийсодержащие молекулы масла не переходят в водную фазу при контакте с ней, оставаясь в органической, тогда как тритийсодержащие частицы, оказавшиеся в воде в результате выщелачивания из композиции масла и ТРГ, предпочитают водную фазу и не переходят в органическую (гептан). Следовательно, основной химической формой трития, переходящего в воду при выщелачивании, является вода или низкомолекулярные водорастворимые соединения.

Кинетические кривые выщелачивания из цементных компаундов, содержащих ТРГ и не покрывавшихся эпоксидной смолой (образцы № 3—5) также аппроксимируются степенной зависимостью (3), однако при этом показатель степени $B = 0,2—0,3$. Причина тому — изменение свойств цементной матрицы, находящейся в контакте с водой. На это указывает прежде всего сильная щелочная реакция водной фазы, обычная для цемента и связанная, в основном, с растворением гидроксида кальция. Кроме того, в композиции при её контакте с водой происходят и другие процессы: смачивание маслом поверхности микропор и поглощение воды цементом. Характер кинетических кривых выщелачивания трития в общем случае будет определяться конкуренцией двух последних процессов. Как следует из результатов эксперимента, для этой серии образцов характерно наиболее быстрое поглощение воды. В результате вызванной этим процессом дополнительной внутренней гидратации минералов цемента масло оказывается «запертым» в пределах цементного блока, что со временем начинает препятствовать дальнейшему выходу трития.

Типичные кривые выщелачивания трития из цементных компаундов, покрытых эпоксидной смолой, представлены на рис. 3. В отличие от результатов эксперимента с непокрытыми блоками форма кинетических кривых здесь приближается к линейной: показатель степенной зависимости B варьируется от 0,75 до 1 (табл. 6). Это объясняется тем, что эпоксидное покрытие сдерживает диффузию воды внутри цементных блоков. При этом диффузия масла внутри блоков протекает с более высокой скоростью, чем проникновение воды через покрытие. В результате на внутренней поверхности эпоксидного покрытия в течение длительного времени поддерживается практически постоянная концентрация трития. Сама же смола, как и многие другие органические материалы, является «проводником» трития [1].

В результате кинетические кривые компаундов этой серии демонстрируют линейную зависимость степени выщелачивания от времени, обусловленную постоянством градиента концентрации трития на межфазной границе «цемент—эпоксидная смола».

Рис. 3. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов: ▲ — образец № 9; ■ — образец № 10; ● — образец № 11; ◆ — образец № 12

Таблица 6. Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и средняя скорость выщелачивания трития из цементных компаундов

№ образца	$A \cdot 10^4$	B	R^2	$W \cdot 10^5, \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$
3	381	0,196	0,956	8,68
4	297	0,297	0,965	8,70
5	308	0,262	0,990	8,74
6	32	0,76	0,999	2,48
7	16	0,98	0,998	2,32
8	32	0,79	0,995	2,78
9	31	0,82	0,992	2,94
10	22	0,87	0,958	2,52
11	17	0,90	0,994	2,04
12	8	0,84	0,990	0,84

Разнообразие и сложность процессов, протекающих в цементных компаундах при их контакте с водой, а также различный характер выщелачивания трития не позволяют использовать ни эффективный коэффициент диффузии, ни скорость выщелачивания в качестве критерия сравнения композиций с точки зрения их удерживающей способности. Так, для большинства кинетических кривых показатель B далёк от 0,5, и определить коэффициент диффузии, не используя сложную математическую модель, оказывается невозможно. Скорость выщелачивания (производная от степени выщелачивания по времени) — величина переменная, если только показатель B не равен единице. Чтобы сделать сравнение удерживающей способности компаундов наиболее адекватным, введём в качестве критерия величину средней скорости выщелачивания в течение определённого промежутка времени $\tau = 28$ сут:

$$W = \frac{S(\tau)}{F\tau}, \quad (6)$$

где F — геометрическая поверхность блока, см^2 .

Значения средней скорости выщелачивания трития W для цементных компаундов представлены в табл. 6. Можно видеть, что наилучшей удерживающей способностью обладают блоки, покрытые эпоксидной смолой. Содержание масла практически не оказывает влияния на скорость выщелачивания, за исключением того случая, когда в состав компаунда вводили наименее плотный ТРГ с большим количеством масла (образец № 12). В последнем случае скорость выщелачивания оказывается наименьшей. Объяснением может служить то, что при изготовлении соответствующего образца ТРГ использовали 1,5-кратный избыток CrO_3 . В результате этого интеркалирование серной кислоты оказалось более глубоким, и после гидролиза образовался оксид графита с большим потенциалом расширения. Это привело к максимально полному удалению активных функциональных групп при термоллизе и формированию химически инертной поверхности. Как было показано, именно химическая активность поверхности ТРГ ответственна за выщелачивание трития.

Типичные кривые выщелачивания трития из битумных компаундов представлены на рис. 4. В табл. 7 приведены соответствующие параметры уравнения (3) и средние скорости выщелачивания трития. Можно видеть, что характерные значения показателя степени B для битумных компаундов лежат в диапазоне 0,7—0,85. Следовательно, для битумных, как и для покрытых смолой цементных компаундов, характерным является смешанный диффузионно-пограничный режим выщелачивания. Средние скорости выщелачивания трития минимальны для образцов, содержащих порядка 20% масла (см. табл. 2). Высокая скорость выщелачивания, наблюдающаяся в случае образцов № 2 и 3, может объясняться недостаточно полным перемешиванием

Рис. 4. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов: $\blacktriangle$ — образец № 7; $\blacksquare$ — образец № 8; $\blacklozenge$ — образец № 9

битумного расплава и ТРГ, насыщенного маслом, и выходом ТРГ на поверхность блока. Увеличение скорости выщелачивания при увеличении содержания масла (образцы № 8, 9) говорит о достижении некоторой критической ёмкости компаунда по маслу.

Таблица 7. Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и средняя скорость выщелачивания трития из битумных компаундов

№ образца	$A \cdot 10^4$	B	R^2	$W \cdot 10^6, \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$
1	2	0,77	0,955	3,08
2	3	0,76	0,958	5,31
3	6	0,75	0,982	8,64
4	2	0,73	0,952	2,96
5	2	0,69	0,957	3,03
6	2	0,68	0,855	2,78
7	2	0,67	0,963	3,49
8	3	0,83	0,997	7,06
9	3	0,86	0,997	10,6

В целом, как это следует из полученных результатов, удерживающая способность битумных компаундов по отношению к тритию гораздо выше, чем у компаундов на основе цемента: скорости выщелачивания трития различаются на порядок величины. Очевидно, это связано с низкой влагонепроницаемостью битума. Не исключено также, что контакт расплава битума и ТРГ приводит на стадии застывания к образованию взаимопроникающих структур, способствующих удержанию микрокапель масла в порах ТРГ.

ВЫВОДЫ

Как было найдено в результате проведённого исследования, ТРГ, синтезируемый сульфатным способом с использованием хромового ангидрида в качестве окислителя, является высокоэффективным сорбентом масел: поглощающая способность низкоплотного ТРГ может достигать 20 г/г. Материал обладает хорошей удерживающей способностью по отношению к выщелачиванию трития при контакте с водой. Скорость выщелачивания углеводородных компонентов (т.е. самого масла) ничтожно мала. Лимитирующей стадией выщелачивания трития из композиций «отработанное масло—ТРГ» является диффузия в твёрдой фазе. Эффективный коэффициент диффузии трития при комнатной температуре имеет порядок 10^{-16} — 10^{-15} м²/с. Для цементных и битумных компаундов, содержащих ТРГ и тритийсодержащее масло, определение коэффициентов диффузии затруднено в результате побочных физико-химических процессов. В качестве критерия, характеризующего удерживающую способность компаундов, предложено использовать среднюю скорость выщелачивания в течение определённого промежутка времени (доля начальной активности радионуклида, переходящего из твёрдой в жидкую фазу с единицы поверхности в единицу времени). Сравнение средних скоростей выщелачивания показывает, что битумные компаунды характеризуются лучшей удерживающей способностью, однако уступают цементным, главным образом, по такому показателю, как простота технологических операций по отверждению отходов.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют рекомендовать оба описанных способа обращения с тритийсодержащими отходами масел для использования на радиохимических производствах.

REFERENCES

1. Belovodskiy L.F., Gaevoy V.K., Grishmanovskiy V.I. Tritium. — M.: Energoatomizdat, 1985. 205 p. (in Russian).
2. Sazonov A.B., Veretennikova G.V., Magomedbekov E.P. Interaction of tritium with oils and tritiated waste oil decontamination. — Fusion Science and Technology, 2008, vol. 54, № 2, pp. 584—587.
3. Sazonov A.B., Aleshina A.V., Magomedbekov E.P. Immobilization of oil tritium containing wastes through inclusion into the cement matrix. — Radiokhimiya (Radiochemistry), 2009, № 4, pp. 363—365 (in Russian).

4. **Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V.** Thermal expanded graphite: synthesis, properties, and application prospects. — *Zhurnal prikladnoy khimii* (Journal of applied chemistry), 2006, № 11, pp. 1761—1771 (in Russian).
5. **Uells A.** Structural inorganic chemistry. Vol. 3. Transl. from Engl. — M.: Mir (World), 1988. 284 p. (in Russian).
6. **Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** Intercalation compounds of acceptor type graphite and new carbon materials based on them. — *Proceedings of the Academy of Sciences. Ser. Chemical*, 2005, № 8, pp. 1699—1716 (in Russian).
7. **Mirkin L.I.** Handbook on X-ray structure analysis of polycrystals. Edited by prof. Ya.S. Umanskiy— M.: St. pub. house of ph.-m. lit., 1961. 865 p. (in Russian).
8. **Romankov P.G., Frolov V.F.** Mass exchanged processes of chemical technology. — L.: Khimiya (Chemistry), 1990. 384 p. (in Russian).

AUTHORS

Abrosimova G.V. D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya square, 125047 Moscow, Russia; abrostg@mail.ru

Nikitin A.V. D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya square, 125047 Moscow, Russia; nikitin_89@mail.ru

Sazonov A.B. D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya square, 125047 Moscow, Russia; absazonov@mail.ru

Magomedbekov E.P. D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya square, 125047 Moscow, Russia; eldar@rctu.ru

Received 29 May 2013
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Termoyadernyi sintez, 2013, vol. 36, issue 3, pp.86—95