

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
absazonov@mail.ru

Представлены результаты исследования поглощающей и удерживающей способности терморасширенного графита (ТРГ), синтезируемого сульфатным методом, по отношению к отработанным маслам, а также удерживающей способности композиций «масло – ТРГ – цемент» и «масло – ТРГ – битум» по отношению к тритию. Показано, что цементные и битумные композиции могут использоваться для включения в них масляных тритийсодержащих отходов с целью безопасного длительного хранения.

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]. Загрязненные 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. Кроме того, большой период полураспада трития не позволяет добиться существенного снижения его активности за обозримый период времени путем выдержки.

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 с маслами, содержащими тритий, 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 счет поглощения значительной части энергии излучения твердым материалом) и тем самым уменьшить выход газообразных продуктов радиолитического распада. Насыщенный маслом сорбент представляет удобный объект для включения в цементную матрицу: предварительная сорбция помогает избежать расслаивания фаз при цементировании и сниже-

ния 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 быть использован 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 ряда металлов, F_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, а также смеси кислот. ТРГ получается кратковременным («ударным») нагреванием (термолизом) высушенного оксида графита 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 слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках и скручиванию слоев. 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 хромового ангидрида (CrO_3). Положительный эффект данного способа состоит в получении ИГ с высоким объемом вспучивания при относительно низкой температуре. Этот способ экономичен, обладает высокой технологичностью 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 счет предварительной активации последующее окисление с образованием гидросульфата графита $C_{24}^+ HSO_4^- 2H_2SO_4$ [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 ХЧ (ГОСТ 4204-77). Необходимые объемы 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 рН 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 черно-серого цвета, стабильный при хранении на воздухе. Насыпную плотность ТРГ определяли в условиях свободного падения под действием силы тяжести, без дополнительного уплотнения графитовой «пены».

Углеродные материалы (графит, оксид графита и ТРГ) исследовали методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр D2 PHASER (*Bruker*), излучение Cu-K α , фильтр Ni). Электронная микрофотосъемка 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.

Для исследования удерживающей способности ТРГ по отношению к трийсодержащим компонентам отработанного вакуумного масла были приготовлены образцы, различавшиеся как видом сырья, так и температурой термообработки. Образец 1 был получен путем 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 получали нагреванием в циркониевом тигле, раскаленном на пламени газовой горелки, при этом оксид графита добавляли в тигель порциями по 0,5 мл. Характеристики полученных образцов ТРГ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Способы приготовления и характеристики образцов ТРГ

№	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	≤ 40	1000–1100	0,20	3,1	–
2			120	0,30	3,1	–
3 ¹	Природный чешуйчатый графит	40–400	750–800	0,011	17,3	18
4				0,02	14,4	24
5 ²		100–800		0,03	7,1	18
6 ³				0,02	16,7	33
7 ⁴		100–500		0,02	15,1	25
8 ⁵				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

Примечание. 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.

Масло, которым пропитывались образцы ТРГ, было приготовлено путем разбавления отработанного тритийсодержащего вакуумного масла VM-5с с 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 емкость с дистиллированной водой. Кинетика выщелачивания трития исследовалась на протяжении нескольких недель. Температура в ходе эксперимента поддерживалась равной 24–25 °С. Удельная активность воды (*a*) определялась жидкостным сцинтилляционным методом на радиометре СЖС-04к. Расчет степени выщелачивания *S* проводили согласно формуле

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

где *V* – объем водной фазы в емкости (мл); *a*₀ – удельная активность масла (Бк/г); *m* – масса масла в образце (г); *v* – объем пробы водной фазы (мл).

Для получения цементных компаундов с тритийсодержащим маслом и исследования скорости выщелачивания трития использовались образцы, синтезированные из природного чешуйчатого графита и вследствие этого характеризующиеся более высокой емкостью по маслу (табл. 1). Компаунды готовились путем перемешивания порошка ТРГ, пропитанного вакуумным мас-

лом, и цементного теста (портландцемент М-500, водоцементное отношение 0,35). Полученные блоки имели форму цилиндров диаметром 3,5 см 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. (табл. 1). Блоки выдерживались в течение 28 суток до приобретения полных прочностных свойств. Перед экспериментом по выщелачиванию трития поверхность блоков с образцами ТРГ 6-12 покрывалась 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). Всего было исследовано 9 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 путем равномерного заполнения формы битумной стружкой и ТРГ, насыщенным вакуумным маслом. 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 во всех случаях проводилось в течение 20 мин при температуре 135 °С. После охлаждения блоки отделялись от бумажной формы и помещались в закрытые емкости с дистиллированной водой для эксперимента по выщелачиванию трития.

Таблица 2

Содержание масла в битумированных образцах

№	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

Химическая форма трития, содержащегося в воде после выщелачивания, а также изначально присутствовавшего в отработанном масле, определялась по его концентрированию в водной или углеводородной фазе. В пробирку с водой после выщелачивания добавляли *n*-гептан (хч) в соотношении 1:1 по объему. Пробирку закрывали шлифованной пробкой и интенсивно встряхивали ее содержимое в течение 3-х минут. После этого полученную эмуль-

сию оставляли расслаиваться. Операцию «встряхивание-отстаивание» повторяли не менее 10 раз. Далее на делительной воронке проводили разделение водной и органической фазы, после чего каждую из фаз анализировали на содержание трития. Аналогичным образом исследовали раствор исходного тритийсодержащего масла в *n*-гептане после прибавления к нему равного объема дистиллированной воды.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы природного графита, использовавшегося для приготовления ТРГ, оксида графита, а также самого ТРГ (образец 12). Как можно видеть, во всех трех случаях на дифрактограмме присутствуют основные отражения, характерные для слоистой структуры графита: (002) и (004); в первых двух случаях удается зарегистрировать и отражение от плоскости (006) [7]. Отсутствие неосновных линий на дифрактограммах графита и оксида графита свидетельствует об отсутствии трехмерного 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 (табл. 3).

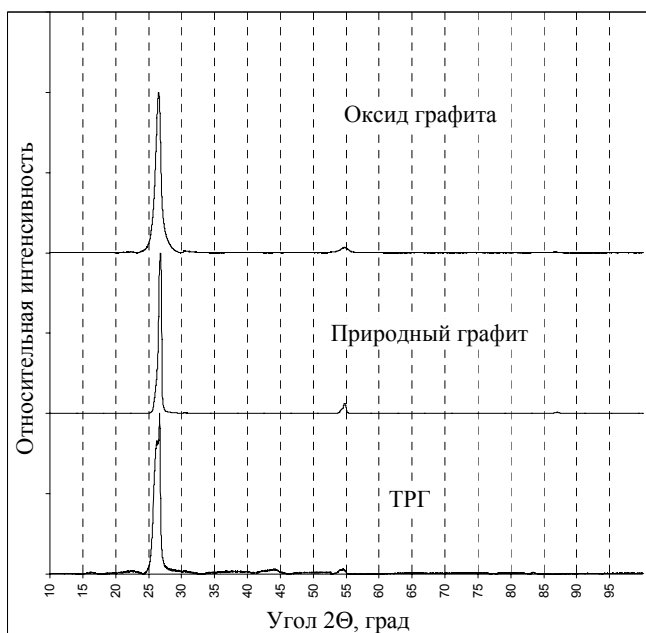


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы углеродных материалов

Таблица 3

Дифракционные данные об углеродных материалах

Природный графит				Оксид графита				ТРГ			
$2\theta, ^\circ$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	hkl	$2\theta, ^\circ$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	hkl	$2\theta, ^\circ$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	hkl
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
$\beta, ^\circ$		0,5		$\beta, ^\circ$		0,9		$\beta, ^\circ$		1,1	
$L_c, \text{Å}$		170		$L_c, \text{Å}$		95		$L_c, \text{Å}$		77 ²	

Примечание. 1 – суммарная ширина линии (002), включающая спутник; 2 – рассчитано по суммарной ширине.

Ударный нагрев оксида графита приводит к образованию ТРГ, характеризующегося менее совершенной кристаллической структурой, чем сырье или оксид графита, о чем свидетельствует появление «галло» на дифрактограмме. Кроме того, наряду с отражением (002), соответствующим межплоскостному расстоянию 3,34 Å, появляется его плохо разрешенный спутник, положение которого соответствует расстоянию 3,39 Å. Таким образом, в результате термообработки нарушается дальний порядок в упаковке атомных слоев в направлении оси *c*. С дугой стороны, появление отражения (101) указывает на корреляцию в расположении атомов, принадлежащих разным слоям.

На рис. 2 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 слоев и состоят из пачек-лент, толщина которых по данным микрофотосъемки не превышает 100 нм. Удельная поверхность разных образцов ТРГ составляет от 60 до 85 м²/г, что соответствует толщине сплошных многослойных слоев 110–150 Å (последние значения, в свою очередь, неплохо согласуются с размером области когерентного рассеяния $L_c = 77 \text{ Å}$ – см. табл. 3).

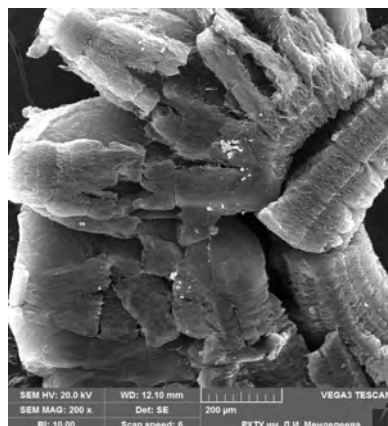


Рис. 2. Микрофотографии частиц оксида графита (слева) и ТРГ (справа)

Элементный состав поверхности углеродных материалов (ТРГ представлен образцом 12) приведен в табл. 4. Рентгеноспектральный микроанализ ТРГ (рис. 3) 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.

Таблица 4

Элементный состав поверхности углеродных материалов (% ат.)

	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	–

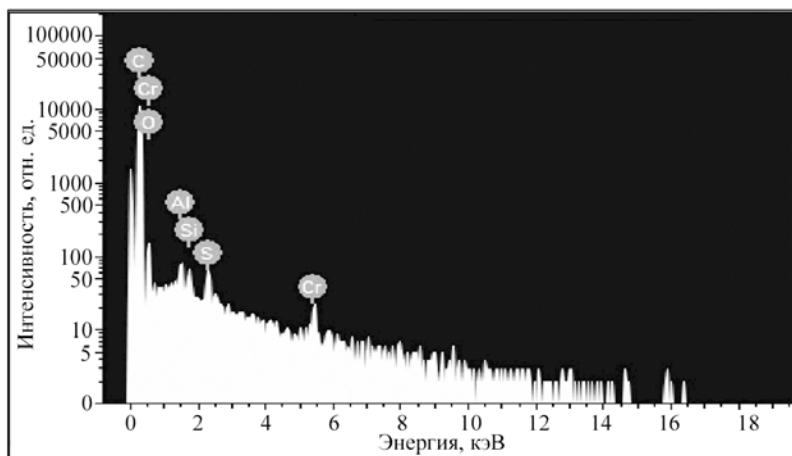


Рис. 3. Рентгеновский спектр поверхности ТРГ

При высокотемпературной обработке оксид графита в значительной мере очищается от кислорода, серы и хрома (табл. 4), происходит значительное увеличение размеров частиц. Насыпная плотность полученных образцов ТРГ варьируется, в основном, в диапазоне 0,01–0,03 г/см³ (табл. 1). Исключение составляют высокоплотные образцы 1 и 2, полученные из электродного графита и вследствие этого мало напоминающие материал, свойства которого обсуждались выше. 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 нее трития.

Кинетические кривые выщелачивания трития из сферических гранул композиций «масло – ТРГ» (образцы 1–2) представлены на рис. 4. В табл. 5 приведены значения параметров уравнения

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

описывающего кинетику выщелачивания. Можно видеть, что степенная зависимость хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, причем 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 твердой фазе.

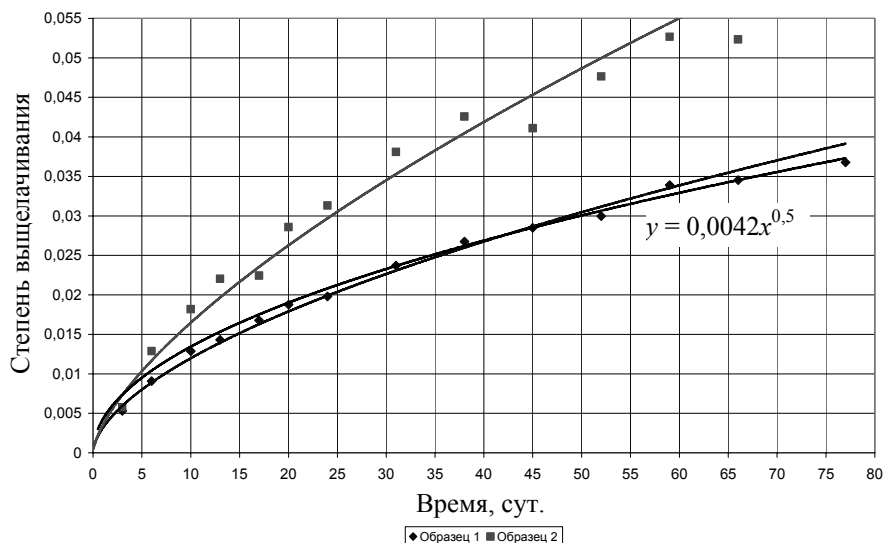


Рис. 4. Кривые выщелачивания трития из ТРГ (образцы 1–2)

Таблица 5.

Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и эффективные коэффициенты диффузии трития в ТРГ (образцы 1–2)

Образец	$A \cdot 10^3$	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 проведенного эксперимента позволяют определить эффективный коэффициент диффузии трития D . Для сферической частицы при выделении целевого компонента (в данном случае – трития) в постоянный объем жидкой фазы при условии быстрого выравнивания концентрации в объеме жидкости количество целевого компонента внутри частицы радиуса 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 объемов жидкой и твердой фаз [8]. Определение коэффициента диффузии для образца 1 по уравнениям (4–5), в которых соотношение объемов фаз принято равным среднему по времени в течение эксперимента ($\omega = 12$) дает весьма малую величину: $7,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом корневая зависимость $S = 0,0042t^{0,5}$ и результаты расчета по уравнениям (4–5) при $D = 7,8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\omega = 12$ совпадают с высокой 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 подвижностью. 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 .

Вышеперечисленные химические превращения, не влияя на количество выщелачиваемого трития, влияют на эффективный коэффициент диффузии. Именно диффузионная подвижность тритийсодержащих молекул в твердой фазе определяет скорость выщелачивания. Уменьшение температуры термообработки увеличивает эффективный коэффициент диффузии. Таким образом, можно заключить, что взаимодействие тритийсодержащих молекул с поверхностью ТРГ, содержащей химически активные функциональные группы или адсорбированные реагенты, влечет за собой изменение химической формы трития (в результате деструкции или изотопного обмена) либо разрушение агрегатов тритийсодержащих молекул. Эти изменения сопровождаются 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) приведены на рис. 5. Можно видеть, что для всех трех образцов характерен быстрый

рост активности в водной фазе в течение первых 2–3 суток, после чего выщелачивание существенно замедляется. В данном случае аппроксимация степенной зависимостью (3) дает 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 ее 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.

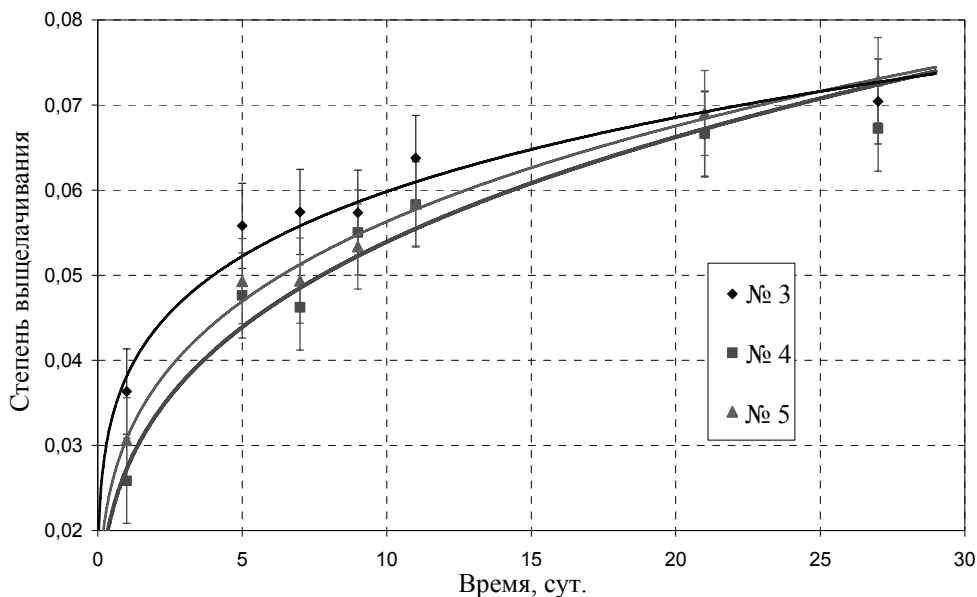


Рис. 5. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 3–5)

Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов, покрытых эпоксидной смолой, представлены на рис. 6–7. 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 содержит диффузию воды внутрь 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 постоян-

ная 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».

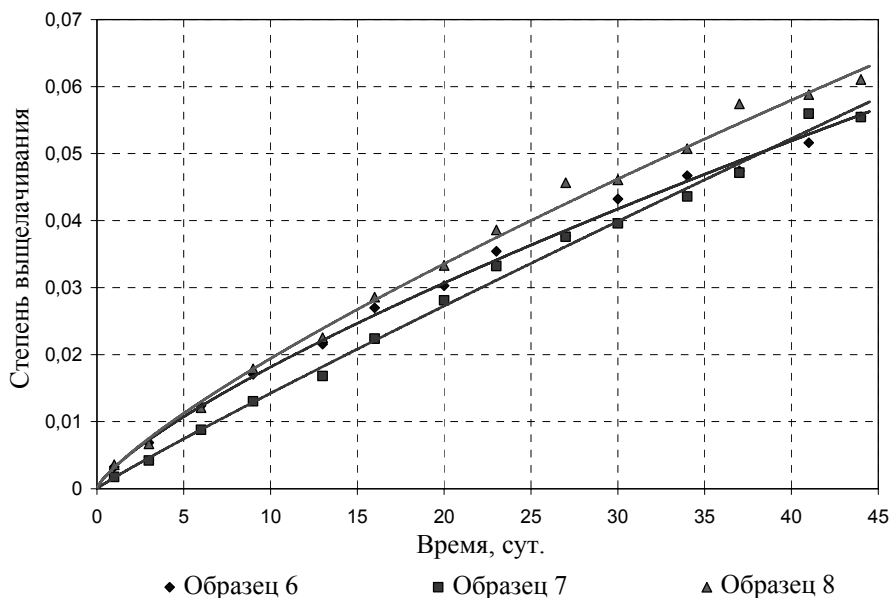


Рис. 6. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 6–8)

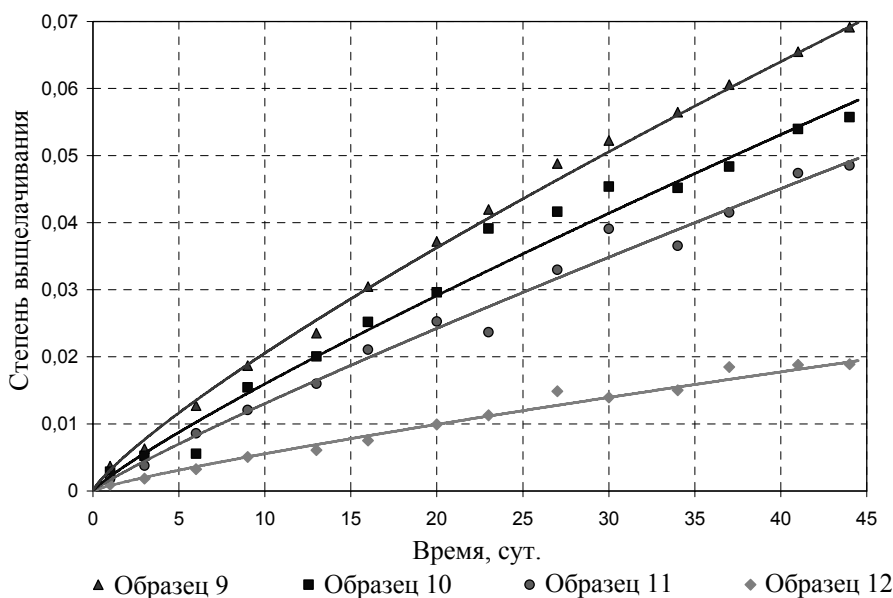


Рис. 7. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 9–12)

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 далек от 0,5, и определить коэффициент диффузии, не рассматривая довольно сложную математическую модель, оказывается невозможно. Скорость выщелачивания (по существу, производная от степени выщелачивания по времени) является величиной переменной, если только показатель B не равен единице. Чтобы сделать сравнение удерживающей способности компаундов наиболее адекватным, введем в качестве критерия величину средней скорости выщелачивания в течение определенного 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 термолизе и формированию химически инертной поверхности. Как было показано выше, именно химическая активность поверхности ТРГ ответственна за выщелачивание трития.

Таблица 6

Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и средняя скорость выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 3–12)

№	$A \cdot 10^4$	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

Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов представлены на рис. 8–10. 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 (табл. 2). Высокая скорость выщелачивания, наблюдающаяся в случае образцов 2 и 3, может объясняться недостаточно полным перемешиванием 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 емкости компаунда по маслу.

Как следует из анализа 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 влагопроницаемостью 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. Изучение структуры такого компаунда может стать темой отдельного исследования.

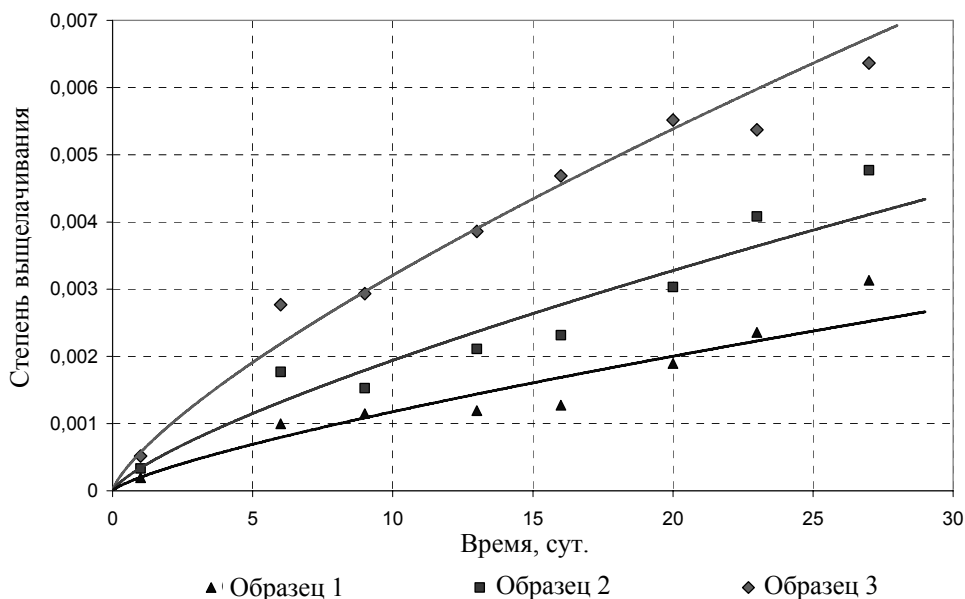


Рис. 8. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 1–3)

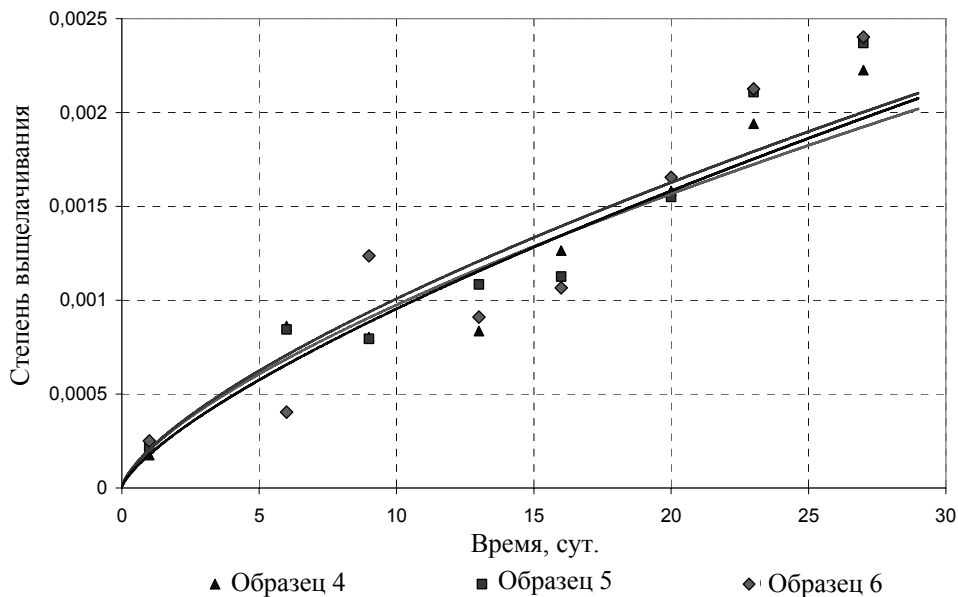


Рис. 9. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 4–6)

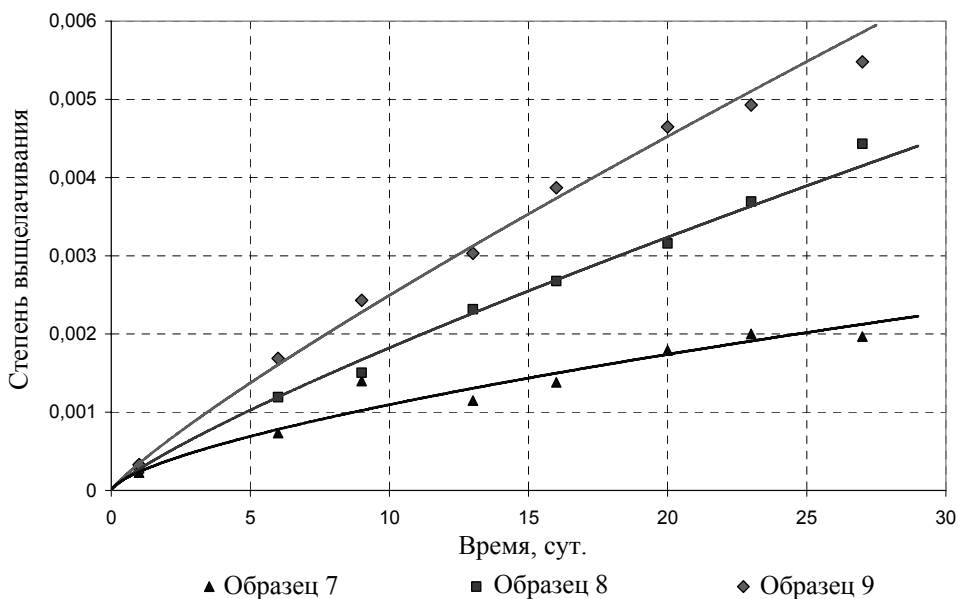


Рис. 10. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 7–9)

Таблица 7

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

№	$A \cdot 10^4$	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

Выводы

Как было найдено в результате проведенного 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 (то есть, самого масла) ничтожно мала. Однако поверхность ТРГ проявляет химическую активность по отношению к тритийсодержащим компонентам отработанного масла: в результате их взаимодействия с поверхностью ТРГ изменяется химическая форма трития. Вследствие этого при контакте отвержденных отходов масел с водой наблюдается выщелачивание лабильного трития.

Лимитирующей стадией выщелачивания трития из композиций «отработанное масло – ТРГ» является диффузия в твердой фазе. Эффективный коэффициент диффузии трития при комнатной температуре имеет порядок $10^{-16} - 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$. 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 определенного промежутка времени (доля начальной активности радионуклида, переходящего из твердой 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 вышеописанных способа обращения с тритийсодержащими отходами масел для использования на радиохимических производствах.

Список литературы

1. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат. 1985, 205 с.
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, N 2. P. 584–587.
3. Сазонов А. Б., Алешина А. В., Магомедбеков Э. П. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов путем включения в цементную матрицу // Радиохимия. 2009. № 4. С. 363–365.
4. Яковлев А. В., Финаенов А. И., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения // Журнал прикладной химии. 2006. № 11. С. 1761–1771.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир. 1988, 284 с.
6. Сорокина Н. Е., Никольская И. В., Ионов С. Г., Авдеев В. В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Известия академии наук. Серия Химическая. 2005. № 8. С. 1699–1716.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я. С. Уманского. М.: Гос. изд. ф.-м. лит. 1961, 865 с.
8. Романков П. Г., Фролов В. Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия. 1990, 384 с.