

Использование терморасширенного графита для цементирования цезий- и тритийсодержащих отработавших масел

**Е. А. Тюпина, А. Б. Сазонов, Я. В. Сергеечева, И. А. Шестаков,
А. И. Тучкова, А. В. Никитин**

Терморасширенный графит (ТРГ) может быть использован для отверждения отходов радиоактивных масел, образующихся на предприятиях атомной промышленности. Синтезированный в работе ТРГ сохраняет свойства сыпучего порошкообразного материала при насыщении его маслом в соотношении 20 г/г. При таком соотношении эффект смачивания частиц цемента маслом, препятствующий образованию монолитной структуры, еще не проявляется. В результате требуемая прочность цементного компаунда на сжатие сохраняется при содержании масла до 27 об. %. Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ^{137}Cs и трития на основании экспериментальных данных по выщелачиванию. В компаундах без добавок эти коэффициенты диффузии равны $(1,4 - 1,6) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ для обоих радионуклидов. Причиной совпадения значений этих коэффициентов диффузии является характер движения молекул внутри извилистых транспортных пор ТРГ, определяемый его структурой. Для трития коэффициенты диффузии уменьшаются со временем. Скорость выщелачивания ^{137}Cs не превышает нормированного ГОСТом значения при добавлении в компаунд бентонита в количестве 6 % от массы цемента. Использование других минеральных и органических добавок не дает нужного эффекта и даже увеличивает скорость выщелачивания. На скорость выщелачивания трития введение добавок (в том числе и бентонита) практически не оказывает влияния.

Ключевые слова: радиоактивные масла, цезий, тритий, цементные компаунды, терморасширенный графит, механическая прочность, коэффициент диффузии, скорость выщелачивания.

Введение

При переработке жидких радиоактивных отходов (РАО) особую проблему создают отходы органической природы, большую часть которых составляют отработавшие масла, загрязненные изотопами урана и плутония, осколками их деления, тритием и другими радионуклидами. Эти отходы, как правило, представляют собой смесь масел различных марок и часто содержат углеводороды более легких фракций, воду и твердые частицы. Совершенно ясно, что такие масла не подлежат очистке и повторному использованию. Конверсия отработавших масел путем окисления малоэффективна из-за образования коксовой фракции. Поэтому единственным методом обращения с ними на данный момент остается временное хранение в металлических емкостях.

Однако, согласно отечественным санитарным нормам, все жидкие РАО перед отправкой на длительное хранение или захоронение должны подвергаться отверждению.

При отверждении отработавших масел принципиально возможно использование любых твердых матриц, синтезируемых холодным способом. Наиболее доступным материалом, обладающим подходящими для этого свойствами, является портландцемент. Однако простое цементирование имеет существенный недостаток: лишь небольшое количество масла (5 – 7 об. %) может быть включено в цемент при условии сохранения его монолитной формы.

Добиться более высокой степени включения масла в цементную матрицу можно при его предварительном поглощении пористыми углеродными материалами, одним из которых является термо-

расширенный графит (ТРГ). В результате поглощения масла ТРГ получается сыпучий продукт, способный образовывать композиты с минеральными вяжущими [1]. Дополнительное преимущество данного метода отверждения — его толерантность к составу органической фазы отходов.

Согласно ГОСТ Р 51883–2002, цементированные РАО (компаунды) должны удовлетворять ряду требований, главные из которых — низкая скорость выщелачивания радионуклидов и высокая механическая прочность, сохраняющаяся при действии ионизирующего излучения, после многократного замораживания – оттаивания и длительного пребывания в воде. Хорошо известно, что прочностные и некоторые другие характеристики цементных матриц могут быть улучшены путем введения добавок-модификаторов.

Цель настоящей работы — определение максимально возможного содержания масла в цементном компаунде с ТРГ, при котором прочность на сжатие еще удовлетворяет нормативу (4,9 МПа), исследование выщелачивания ^{137}Cs и трития из такого компаунда и, определение влияния минеральных и органических добавок, вводимых в состав компаунда, на скорость выщелачивания.

В результате исследования станет возможным рекомендовать (или не рекомендовать) использование модификаторов, улучшающих механические свойства цементного компаунда, при отверждении радиоактивных масел.

Экспериментальная часть

Для получения ТРГ был применен хромо-сульфатный метод синтеза; этот способ экономичен и может быть легко реализован в промышленных условиях [2]. В качестве сырья использовали графит литейный ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74). Синтез включал следующие стадии: окисление поверхности графита насыщенным водным раствором хромового ангидрида технического, химическое интеркалирование 94 %-й серной кислоты (х.ч.), гидролиз полученного бисульфата графита, промывку оксида графита дистиллированной водой, сушку при 120 °С и расширение с помощью микроволнового нагрева. Насыпная плотность синтезированного ТРГ составила около 10 г/л, емкость по вакуумному маслу ВМ-5 до 25 г/г.

Рентгеноструктурный анализ сырьевого графита проводили на дифрактометре D2 PHASER (Bruker), излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$, фильтр Ni. Электронная микротомосъемка и рентгеноспектральный микроанализ ТРГ были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LM (Tescan) с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments). Измерение удельной поверхности и пористости методом адсорбции азота при 77 К проводили на автоматическом анализаторе QUADRASORB SI (Quantachrome). Изотермы адсорбции обрабатывали по уравнению Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ). Для определения пористости ТРГ по данным измерений использовали теорию функционала плотности [3].

Таблица 1

Характеристики использованных добавок к цементным компаундам

Добавка	Состав	Функции	Содержание, % от массы цемента
Бентонит	Основной минерал — монтмориллонит	Снижение влагопроницаемости	6*
Хлорид кальция	CaCl_2	Ускорение схватывания	3,5**
Жидкое стекло	$\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_n$	Снижение влагопроницаемости	4****
Melflux	Продукты распылительной сушки полиэфиркарбоксилатов	Пластификатор	0,75****
С3	Натриевые соли полинафталин-метилсульфонатов	Повышение прочности	0,6****
Д5	Сульфат натрия, андезин, кварц, мусковит, каолинит	Ускорение твердения, повышение прочности, морозоустойчивости, снижение влагопроницаемости.	2,25****
Nordplast	Раствор комплексных солей	Ускорение твердения, повышение морозоустойчивости. Пластификатор	0,6****

* Plectas I., Dimovic S. Influence of Natural Sorbents in Immobilization of Radioactive Waste in Cement. International Conference Nuclear Energy for New Europe 2006 Portoroh, Slovenia, September 18 – 21, 2006

** IAEA-tecdoc-1701, The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste, International atomic energy agency, Vienna, 2013, 61 p.

*** Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. Санкт Петербург: Стройиздат СПб, 1996, 216 с.

**** в соответствии с рекомендациями производителей.

Прочностные испытания компаундов проводили после 28 суток твердения на механической разрывной машине Р-0,5 с максимальным усилием 4,9 кН и на 10-тонном гидравлическом прессе.

Для изучения кинетики выщелачивания радионуклидов использовали реальные отходы атомной промышленности: масло ВМ-1, загрязненное ^{137}Cs , с активностью $2,36 \cdot 10^4$ Бк/кг, и масло ВМ-5, загрязненное тритием, с активностью порядка 10^{13} Бк/кг. При исследовании выщелачивания последнее разбавляли свежим неактивным маслом ВМ-5 до $1,2 \cdot 10^9$ Бк/кг. Эксперименты по определению прочности проводили с неактивным маслом ВМ-5.

Цементные компаунды готовили смешением ТРГ, пропитанного маслом (отношение массы масла к массе ТРГ равно 20), с цементным тестом (цемент М-500, водоцементное соотношение 0,3). Перечень добавок к цементному тесту, их природа и основные функции, а также количества, использованные при изготовлении компаундов, представлены в табл. 1.

Нерастворимые в воде добавки (бентонит, Melflux, СЗ, Д5) смешивали с цементом, в который затем добавляли воду затворения. Растворимые добавки (CaCl_2 , жидкое стекло, Nordplast) смешивали вначале непосредственно с водой затворения.

Полученные цементные блоки представляли собой цилиндры диаметром 3,6 и высотой $3,5 \pm 0,1$ см. Геометрическая площадь поверхности каждого блока составляла 61 см^2 , масса — ~ 47 г. Цементные компаунды выдерживали в течение 28 суток для набора прочности, после чего помещали в закрытые емкости с дистиллированной водой. Выщелачивание вели при комнатной температуре без смены воды. Смена воды выщелачивания, как указано в ГОСТ Р 52126, — стандартное условие для испытаний стеклоподобных, минералоподобных и керамических матриц, то есть матриц для отверждения высокоактивных отходов. Однако низкий уровень радиоактивности использованных в работе отходов и малая скорость выщелачивания приводят к тому, что при периодической смене воды количество переходящего в нее цезия будет всякий раз столь незначительным, что необходимое время измерения очень сильно увеличивается.

Активность трития в масле и в воде выщелачивания определяли жидкостным сцинтиляционным методом на спектрометре HIDEX 300SL (Hidex). Для измерения активности в виалах из полиэтилена готовили эмульсию пробы воды или масла (0,5 мл) в 5 мл жидкого сцинтиллятора Optisafe-2. Измерение активности проводили со статистической погрешностью не более 3 %, включая погрешность пробоотбора.

Измерения активности ^{137}Cs проводили на гамма-спектрометре МКС-01А (“НТЦ Амплитуда”)

со сцинтиляционным детектором NaI(Tl). Воду выщелачивания от каждого образца в полном объеме переливали в отдельный сосуд Маринелли емкостью 1 л, а по окончании измерения вновь приводили в контакт с цементным компаундом. Статистическая погрешность измерений составляла не более 15 %. Активность исходного масла определяли в той же геометрии, что и при измерениях активности воды.

Степень выщелачивания радионуклида рассчитывали по формуле

$$S = \frac{aV}{a_0 m v}, \quad (1)$$

где a — измеренная активность радионуклида в пробе, Бк, V — объем воды выщелачивания, мл, a_0 — удельная активность масла, Бк/г, m — масса масла в цементном компаунде, г, v — объем пробы воды, мл.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма сырьевого графита ГЛ-1. На ней можно видеть только основные отражения, характерные для

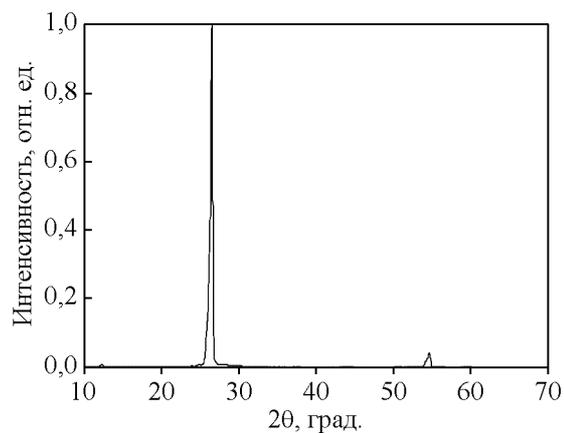


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма графита ГЛ-1.

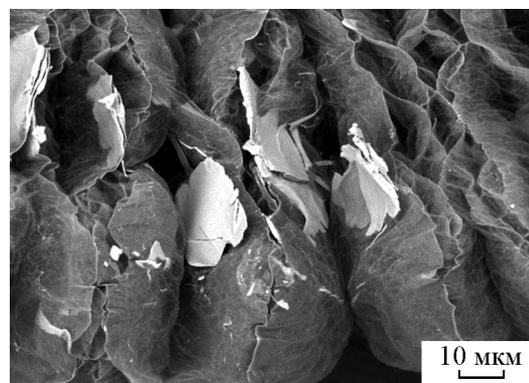


Рис. 2. Фрагмент частицы ТРГ.

структуры графита: (002) и (004) при 26,56° и 54,65°, соответственно [4]. Отсутствие отражений (*hkl*), где $l \neq 0$ свидетельствует о том, что двумерные сетки из атомов углерода располагаются друг относительно друга с малой степенью упорядочения. На рис. 1 нет отражений с интенсивностью более 1 %, не принадлежащих структуре графита, что говорит о его высокой химической чистоте.

На рис. 2 представлена электронная микрофотография частицы ТРГ, приготовленного из графита ГЛ-1. Можно видеть, что ТРГ присуща складчатая структура с большим количеством щелевидных пор. Частицы расщеплены, главным образом, в направлении укладки сеток и состоят из стопок графеновых слоев, толщина которых по данным микрофотосъемки не превышает 50 нм. На фотографии можно отметить светлые области, плотность которых заметно больше средней плотности основной фазы.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа этих областей (табл. 2) показывают повышенное содержание примесей: алюминия, кремния, железа, серы и хрома. Концентрация первых трех элементов в областях с меньшей плотностью в несколько раз ниже. Можно заключить, что ГЛ-1 содержит вкрапления алюмосиликатов (что типично для графита природного происхождения), которые сконцентрированы в отдельных зернах, не участвуют в химических превращениях при синтезе ТРГ и не влияют на качество конечного продукта, то есть на степень расширения оксида графита при термолизе. Следует также отметить, что все участки поверхности ТРГ содержат кислород — это типично для всех углеродных материалов. Что касается серы и хрома, то появление этих элементов обусловлено методикой синтеза. Их распределение по поверхности ТРГ можно считать более или менее равномерным.

Таблица 2

Элементный состав (ат. %) поверхности ТРГ, полученного из графита ГЛ-1

Область на рис. 2	Al	Si	Fe	S	Cr	O
светлая	4,5	4,4	1,4	1,1	0,7	8,4
темная	0,4	0,7	0,1	1,0	1,2	9,8

Изотерма адсорбции азота на ТРГ (рис. 3) относится к IV типу по классификации БЭТ, что характерно для мезопористых твёрдых тел [5]. Значение удельной поверхности невысокое — всего 34 м²/г. На изотерме наблюдается выраженный гистерезис сорбции-десорбции, указывающий на присутствие пор, в которых происходит капиллярная

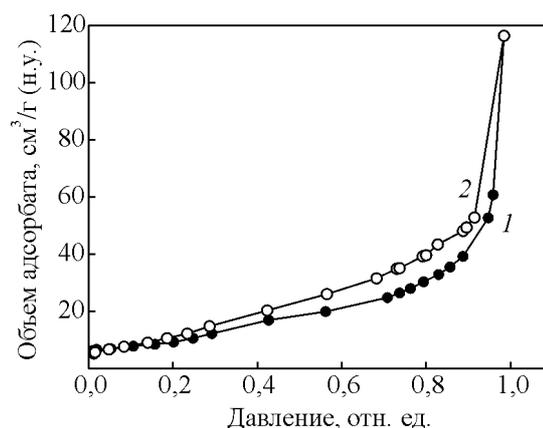


Рис. 3. Изотерма адсорбции азота на ТРГ: 1 — адсорбция, 2 — десорбция.

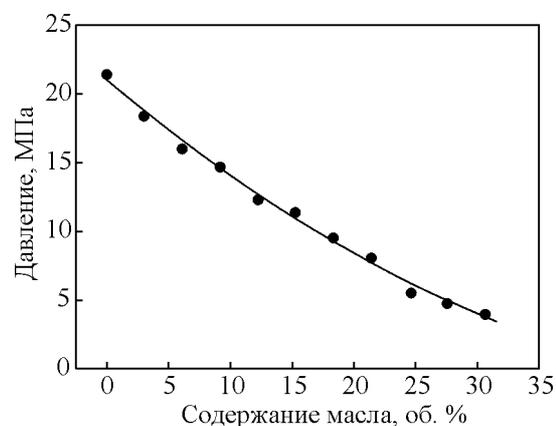


Рис. 4. Зависимость предела прочности на сжатие от содержания масла в компаунде.

конденсация. Действительно, как показывает анализ распределения сорбирующих пор по ширине, их размер лежит в пределах от 3 до 15 нм. Однако общий объем этих пор незначителен — менее 0,1 см³/г. Таким образом, низкая плотность ТРГ обусловлена большим объемом макроскопических полостей и широких транспортных макропор, которые заполняются гидрофобными органическими жидкостями и удерживают их благодаря капиллярному эффекту.

Полученный ТРГ при насыщении его маслом ВМ-5 в соотношении 20 г/г сохраняет свойства сыпучего порошкообразного материала, что дает возможность получения цементных компаундов, пригодных для надежной изоляции РАО. При этом удерживающая способность ТРГ по отношению к углеводородам масел столь высока, что эффект смачивания частиц цемента маслом, препятствующий гидратации минералов, минимален.

На рис. 4 приведена зависимость прочности на сжатие *P* (МПа) полученных цементных компаундов

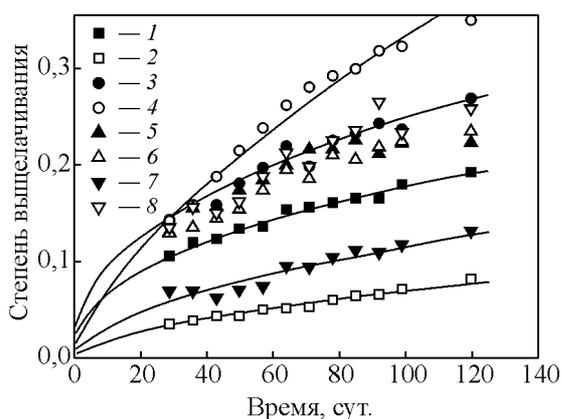


Рис. 5. Кинетические кривые выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов без добавок (1) и с добавками: 2 – бентонит, 3 – хлорид кальция, 4 – жидкое стекло, 5 – melflux, 6 – С3, 7 – Д5, 8 – nordplast.

от содержания масла x (об. %). Эта зависимость имеет характер монотонного уменьшения (в изученном диапазоне она может быть описана эмпирической зависимостью $P = 0,0065x^2 - 0,76x + 21$ с коэффициентом корреляции 0,994). Из полученной зависимости следует, что требуемая прочность компаунда на сжатие сохраняется при содержании масла до 27 об. %. Поэтому эксперименты по выщелачиванию радионуклидов были проведены с компаундами, содержащими это предельное количество масла.

На рис. 5 представлены кинетические кривые выщелачивания ^{137}Cs при использовании разных наполнителей. Отметим, что заметного выхода этого радионуклида из масла на протяжении первых недель не ожидали, поэтому первая экспериментальная точка была получена только спустя 4 недели с момента контакта компаундов с водой. Однако, как оказалось, выход ^{137}Cs к этому времени для всех образцов значительно превысил предел обнаружения.

На рис. 5 можно проследить различное воздействие добавок к цементу на степень выщелачивания ^{137}Cs . Положительный эффект (уменьшение) наблюдается при добавлении бентонита, который, как известно, является селективным сорбентом цезия и Д5. Все остальные добавки дают отрицательный эффект.

Математическая обработка кинетических кривых показывает, что наилучшим простым уравнением для их описания — степенная зависимость степени выщелачивания S от времени t (сут.):

$$S = At^B. \quad (2)$$

Соответствующие аппроксимирующие кривые для компаундов с добавками бентонита, Д5, CaCl_2 ,

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (2), эмпирические коэффициенты корреляции и эффективные коэффициенты диффузии ^{137}Cs для цементных компаундов

Добавка	A	B	R^2	$D, 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$
Без добавок	0,026	0,416	0,988	1,4
Бентонит	0,0046	0,587	0,979	0,18
CaCl_2	0,035	0,424	0,964	2,6
Жидкое стекло	0,015	0,672	0,978	4,0
Melflux	0,036	0,403	0,913	2,2
С3	0,026	0,471	0,963	2,2
Д5	0,0092	0,547	0,867	0,5
Nordplast	0,024	0,503	0,926	2,4

жидкого стекла и компаунда без добавок показаны на рис. 5 линиями. В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B , а также эмпирические коэффициенты корреляции R^2 . Как следует из табл. 3, достоверность аппроксимации экспериментальных результатов уравнением (2) в большинстве случаев достаточно высока (R^2 не менее 0,9).

Анализ параметров уравнения (2) позволяет установить, что почти для всех образцов с маслом, загрязненным ^{137}Cs , характерны значения показателя степени B в интервале от 0,4 до 0,6. Это говорит о том, что лимитирующей стадией выщелачивания цезия является его диффузия в твердом теле. Тогда с использованием известного решения диффузионной задачи для условий проведенного эксперимента можно оценить эффективный коэффициент диффузии D ^{137}Cs в компаундах [6].

При десорбции какого-либо компонента из однородной цилиндрической твердой частицы с радиусом R и высотой H в постоянный объем жидкости (при условии быстрого выравнивания его концентрации в жидкости) относительное количество этого компонента вне частицы к моменту времени t равно

$$S = 1 - \left[\sum_{n=0,1,\dots} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{4\pi^2(2n+1)^2 Dt}{H^2}\right\} \right] \times \left[\sum_{n=1,2,\dots} \frac{4}{\mu_n^2} \exp\left\{-\frac{\mu_n^2 Dt}{R^2}\right\} \right], \quad (3)$$

где μ_n — корни цилиндрической функции Бесселя J_0 .

Определенные из уравнения (3) коэффициенты диффузии представлены в табл. 3. Хотя приведенные значения и носят приближенный характер, однако позволяют сравнивать удерживающую способность разных компаундов напрямую, без проведения

Таблица 4

Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов с ТРГ, 10^{-3} г/(см ² ·сут.)								
<i>t</i> , сутки	Без добавок	Бентонит	Хлорид кальция	Жидкое стекло	Melflux	С-3	Д-5	Nordplast
29	2,83	0,92	3,95	3,79	3,46	3,51	1,83	3,61
36	2,54	0,83	3,55	3,40	3,26	2,92	1,47	3,35
43	2,19	0,76	2,95	3,40	2,82	2,60	1,11	2,70
50	2,04	0,67	2,84	3,32	2,70	2,42	1,10	2,50
57	1,86	0,67	2,73	3,24	2,49	2,38	0,99	2,55
64	1,85	0,62	2,68	3,17	2,42	2,38	1,14	2,59
71	1,70	0,57	2,24	3,06	2,35	2,04	1,02	2,17
78	1,59	0,59	2,25	2,90	2,15	2,09	1,03	2,23
85	1,50	0,58	2,11	2,73	2,05	1,89	1,00	2,15
92-93	1,39	0,54	2,06	2,65	1,77	1,86	0,92	2,20
99	1,40	0,55	1,89	2,53	1,73	1,78	0,92	1,82
120	1,24	0,52	1,75	2,25	1,44	1,52	0,84	1,67

дополнительных вычислений и без привязки к таким параметрам, как размеры и форма блока.

Согласно ГОСТ Р 51883–2002, основной величиной, определяющей надежность фиксации радионуклида в составе компаунда и химическую устойчивость последнего, является его скорость выщелачивания R_B , определяемая как

$$R_B = \frac{A'}{A_0 F t}, \quad (4)$$

где A' — активность радионуклида (Бк), выщелоченного за данный интервал времени t , сут., A_0 — удельная активность радионуклида в исходном образце, Бк/г, F — площадь открытой геометрической поверхности твердого образца, см². С использованием (1) можно переписать определение (4) в следующем виде:

$$R_B = \frac{Sm}{F t}, \quad (5)$$

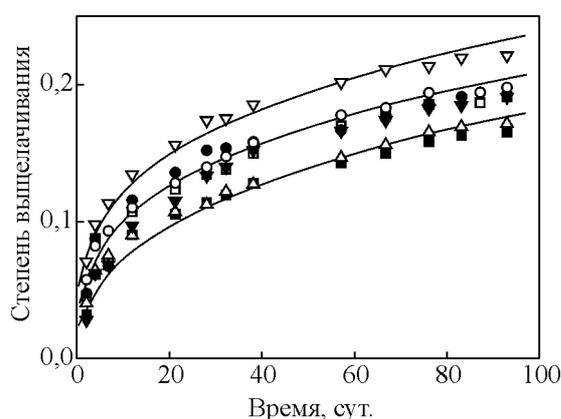


Рис. 6. Кинетические кривые выщелачивания трития из цементных компаундов без добавок (1) и с добавками: 2 — бентонит, 3 — хлорид кальция, 4 — жидкое стекло, 5 — С3, 6 — Д5, 7 — nordplast. (Обозначения на рисунке те же, что на рис. 5).

где m — масса твердого образца, г. Рассчитанные по формуле (5) скорости выщелачивания ^{137}Cs представлены в табл. 4. Можно отметить, что скорость выщелачивания, не превышающая нормированное значение 10^{-3} г/(см²·сут) наблюдается только для компаунда, содержащего бентонит.

Кинетические кривые выщелачивания трития представлены на рис. 6. Можно видеть, что введение добавок в цементное тесто в данном случае не приводит к уменьшению степени выщелачивания: добавка С3 практически не изменяет ее, а все остальные заметно увеличивают. Как и в случае ^{137}Cs , кинетические кривые могут быть аппроксимированы уравнением (2); для компаундов с добавками жидкого стекла, Nordplast и для компаунда без добавок результаты аппроксимации представлены на рис. 6 сплошными линиями. Однако показатель степени B в данном случае находится на уровне 0,3–0,4 (табл. 5). Следовательно, эффективный коэффициент диффузии трития в большинстве полученных компаундов не является постоянным (в противном случае показатель степени был бы равен 0,5) и уменьшается со временем. Это, в свою очередь, может указывать как на многообразие тритийсодержащих соединений в отработавшем масле [7], так и на то, что при

Таблица 5

Коэффициенты уравнения (2), эмпирические коэффициенты корреляции и эффективные коэффициенты диффузии трития для цементных компаундов

Добавка	A	B	R^2	D , 10^{-13} м ² /с
Без добавок	0,031	0,383	0,958	1,6
Бентонит	0,043	0,340	0,938	2,0
CaCl ₂	0,049	0,319	0,942	2,1
Жидкое стекло	0,050	0,311	0,991	2,1
С3	0,037	0,347	0,984	1,6
Д5	0,028	0,445	0,950	2,0
Nordplast	0,064	0,284	0,989	2,9

длительном контакте компаундов с водой постепенно изменяется химическая форма выщелачиваемого трития.

Эффективные коэффициенты диффузии трития, определенные из соотношения (3) приведены в табл. 5. Несмотря на то, что эти результаты еще более приближены, чем в случае ^{137}Cs , обращает на себя внимание близость коэффициентов диффузии трития и цезия по порядку величины. Чтобы определенно ответить, является ли это совпадение случайным, или в механизмах диффузии трития и цезия в цементных компаундах имеются общие лимитирующие стадии, требуется отдельное исследование. При этом, с одной стороны, необходимо установить химическую форму радионуклидов в отработавших маслах, с другой — разработать наиболее вероятный сценарий их переноса в неоднородной среде как сочетание набора элементарных стадий (сорбции, десорбции, химических реакций и т.п.). В настоящей работе такое такой задачи не ставили.

Следует также отметить, что значения эффективного коэффициента диффузии трития в компаундах с ТРГ на 2 порядка ниже, чем в строительном бетоне (в форме НТО) и на 3 порядка ниже, чем в простом цементном камне [8, 9]. Коэффициент диффузии трития в отработавшем масле при тех же условиях равен $D_0 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [10]. Объяснить такую низкую подвижность трития в компаундах с ТРГ можно особенностями возникающей структуры. Высокоупорядоченная поверхность графеновых слоев ТРГ задает дальний порядок в адсорбционном слое углеводородных молекул. Наличие дальнего порядка и, как следствие, отсутствие вакансий значительно уменьшает подвижность молекул, адсорбированных между графеновыми слоями. Кроме того, графеновые слои, не являясь абсолютно жесткой подложкой, при взаимодействии с молекулами углеводородов могут образовывать сильно запутан-

ную, лабиринтную структуру. При движении по извилистым порам наблюдаемые значения коэффициентов диффузии, как правило, значительно меньше, чем в жидкости. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае можно определить как

$$D = \frac{D_0 \theta}{\tau},$$

где θ — доля свободного поперечного сечения пор, идентичная доле свободного объема пористого тела ($\theta < 1$), τ — коэффициент извилистости, вводимый для корректировки длины пути и изменения диаметра пор ($\tau > 1$) [11]. Таким образом, для материалов с длинными извилистыми порами, к которым относится ТРГ, следует ожидать существенно меньшей диффузионной подвижности тритийсодержащих молекул, чем в самом масле или материалах, для которых извилистые поры не характерны. Следует полагать, что именно характер движения молекул в извилистых порах ТРГ и приводит к совпадению величин эффективных коэффициентов диффузии для трития и цезия.

Несмотря на то, что для тритийсодержащих отходов норматив по скорости выщелачивания не установлен, мы определили данную величину, согласно (5), как и в случае ^{137}Cs . Результат расчета представлен в табл. 6.

Как и следовало ожидать, скорость выщелачивания трития в течение нескольких первых суток значительно (в десятки раз) превышает норматив по ^{137}Cs . Однако, с учетом разницы в энергии излучения этих радионуклидов, можно сделать вывод о том, что ущерб, нанесенный окружающей среде, в случае попадания в нее трития из маслосодержащих компаундов будет существенно меньшим. Кроме того, как показывают исследования [12], покрытие цементных компаундов гидроизоляционными материалами (например, эпоксидной смолой) способно

Таблица 6

Скорость выщелачивания трития из цементных компаундов с ТРГ, $10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут.})$

<i>t</i> , сутки	Без добавок	Бентонит	Хлорид кальция	Жидкое стекло	С-3	Д-5	Nordplast
2	12,2	16,4	18,5	22,1	15,8	11,1	27,9
4	12,0	16,4	17,4	16,0	12,7	12,0	19,0
7	7,62	10,4	10,6	10,5	8,48	9,56	12,5
12	5,78	6,84	7,53	7,12	5,84	6,24	8,67
21	3,90	4,53	5,02	4,68	3,95	4,28	5,74
28	3,19	3,75	4,22	3,87	3,16	3,70	4,80
32	2,91	3,32	3,73	3,56	2,96	3,39	4,25
38	2,60	3,03	3,28	3,20	2,63	3,10	3,78
57	1,95	2,32	2,40	2,43	2,01	2,26	2,74
67	1,73	2,05	2,08	2,13	1,81	2,01	2,45
76	1,62	1,90	1,92	1,98	1,70	1,87	2,18
86	1,52	1,70	1,79	1,77	1,58	1,72	2,05
93	1,38	1,61	1,61	1,65	1,43	1,59	1,84

более чем на порядок уменьшить скорость выщелачивания трития, снизив ее, таким образом, до норматива, применяемого к ^{137}Cs .

Выводы

Хромо-сульфатным методом из графита ГЛ-1 синтезирован ТРГ, сохраняющий свойства сыпучего порошкообразного материала при насыщении его маслом ВМ-5 в соотношении 20 г/г. При таком соотношении масла и ТРГ эффект смачивания частиц цемента маслом, препятствующий образованию монолитной структуры, еще не проявляется. Это делает возможным получение маслосодержащих цементных компаундов, пригодных для надежной изоляции РАО. Установлено, что требуемая прочность цементного компаунда на сжатие (4,9 МПа) сохраняется при содержании масла до 27 об. %.

Исследования химической устойчивости маслосодержащих компаундов различного состава показывают, что лимитирующей стадией выщелачивания радионуклидов является их диффузия в твердом теле. На основании экспериментальных данных были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ^{137}Cs и трития, позволяющие сравнивать удерживающую способность разных компаундов напрямую, без проведения дополнительных вычислений и без привязки к размерам и геометрической форме блока. Величины коэффициентов диффузии в компаундах без добавок равны $(1,4 - 1,6) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ как для ^{137}Cs , так и для трития. Наиболее вероятной причиной такого совпадения является характер движения молекул внутри извилистых транспортных пор ТРГ, продиктованный его структурой. Для трития коэффициенты диффузии уменьшаются со временем. Это может быть следствием того, что в отработавших маслах тритий присутствует в различных химических формах; при этом нельзя исключить и переходы между различными формами трития в процессе формирования компаунда, а также в ходе выщелачивания.

Скорость выщелачивания ^{137}Cs не превышает нормированного значения $10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут.})$ только при добавлении в компаунд бентонита (селективного сорбента цезия) в количестве 6 % от массы цемента. Введение других минеральных и органических добавок, применяемых в технологии бетонных изделий для улучшения прочностных свойств, в большинстве случаев увеличивает скорость выщелачивания цезия (исключением является модификатор Д-5). Таким образом, их использование при цементировании цезийсодержащих масел нецелесообразно. На скорость выщелачивания трития введение

добавок (в том числе и бентонита) практически не оказывает влияния. Скорость выщелачивания трития может быть уменьшена за счет гидроизоляционных покрытий цементных блоков.

Показано, что терморасширенный графит может быть использован для отверждения отходов радиоактивных масел, образующихся на предприятиях атомной промышленности.

Литература

1. Сазонов А.Б., Аунг Джо Тхун, Магомедбеков Э.П. и др. Углеродные сорбенты для иммобилизации масляных тритийсодержащих отходов. Российский химический журнал, 2010, № 3, с. 94 – 100.
2. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения. Журнал прикладной химии, 2006, т. 79, № 11, с. 1761 – 1771.
3. Устинов Е.А., Фенелонов В.Б., Яковлев В.А., Елецкий П.И. Характеризация пористой структуры углеродных материалов с применением теории функционала плотности. Кинетика и катализ, 2007, т. 48, № 4, с. 629 – 638.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Я.С. Уманского. М.: Гос. изд. ф.-м. лит., 1961, 865 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
6. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1990, 384 с.
7. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Веретенникова Г.В. и др. Способ извлечения трития из отходов тритийсодержащих вакуумных масел. Атомная энергия, 2005, т. 98, вып. 2, с. 134 – 143.
8. Takata H., Motoshima T., Satake S., Nishikawa M. Study of tritium behavior in cement paste. Fusion Science and Technology, 2005, v. 48, no. 1, p. 325 – 328.
9. Takata H., Furuichi K., Nishikawa M., et al. Concentration profiles of tritium penetrated into concrete. Fusion Science and Technology, 2008, v. 54, no. 1, p. 223 – 226.
10. Алешина А.В., Чаузова М.В., Сазонов А.Б. Обращение с отходами тритийсодержащих масел. Успехи в химии и химической технологии, 2008, т. XXII, № 7 (87), с. 104 – 108.
11. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопердача. М.: Химия, 1982, 696 с.
12. Абросимова Г.В., Никитин А.В., Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Отверждение тритийсодержащих отходов вакуумных масел. Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез, 2013, т. 36, вып. 3, с. 86 – 95.

References

1. Sazonov A.B., Aung Djo Tkhun, Magomedbekov E.P. et al. Uglerodnye sorbenty dlya immobilizacii maslyanyh

- tritisoderzhaschih othodov [Carbon sorbents for immobilisation of tritium-containing oil waste]. *RHZH — Russian journal of chemistry*, 2010, № 3, pp. 94 – 100.
2. Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. Termorasshirenny grafit: sintez, svoistva I perspektivy primeneniya [Thermally expanded graphite: synthesis, properties, prospects of use]. *Zhournal prikladnoy khimii — Russian journal of applied chemistry*, 2006, vol. 79, no. 11, pp. 1761 – 1771.
 3. Ustinov E.A., Felonov V.B., Yakovlev V.A., Eletskij P.I. Harakterizaciya poristij struktury uglerodnyh materialov c primeneniem teorii funkcionala plotnosti [Carbon materials porous structure characterization using density functional theory]. *Kinetika i kataliz — Kinetics and catalysis*, 2007, vol. 48, no. 4, pp. 629 – 638.
 4. Mirkin L.I. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [Guide on X-ray structural analysis of polycrystals]. Ed. Usmanskiy Y. S., Moscow, Fiz-mat. Lit. Publ., 1961, 865 p.
 5. Gregg S. J., Sing K. Adsorption, surface area, & porosity. Academic Press, 1982, 303 p.
 6. Romankov P.G., Frolov V.F. *Massoobmennye process himicheskoy tehnologii* [Mass transfer processes in chemical technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 384 p.
 7. Sazonov A.B., Magomedbekov E.P., Veretennikova G.V. I dr. Sposob izvlechenija tritija iz othodov tritijsozderzhaschih vakuumnyh masel [A way of extracting tritium from spent tritium-containing vacuum oils]. *Atomnaja energija — Atomic energy (in Rus)*, 2005, vol. 98, iss. 2, pp. 134 – 143.
 8. Takata H., Motoshima T., Satake S., Nishikawa M. Study of tritium behavior in cement paste. *Fusion Science and Technology*, 2005, vol. 48, no. 1, pp. 325 – 328.
 9. Takata H., Furuichi K., Nishikawa M. et al. Concentration profiles of tritium penetrated into concrete. *Fusion Science and Technology*, 2008, vol. 54, no. 1, pp. 223 – 226.
 10. Aleshina A.V., Chauzova M.V., Sazonov A.B. Obrasheniye s othodami tritisoderzhaschih masel [Tritium-containing waste oil treatment]. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii — Progress in chemistry and chemical technology*, 2008, vol. XXII, no. 7 (87), pp. 104 – 108.
 11. Sherwood T., Pigford R., Wilky Ch. *Massoperedacha* [Mass transfer]. Moscow, Himija Publ., 1982, 696 p.
 12. Abrosimova G.V., Nikitin A.V., Sazonov A.B., Magomedbekov E.P. Otverzhdienie tritisoderzhaschih othodov vakuumnyh masel [Solidification of tritium-containing pump oil waste]. *Voprosy atomnoj nauki I tehniki. Serija: termojadernyj sintez — Problems of atomic science and technology, Ser. Thermonuclear fusion*, 2013, vol. 36, iss. 3, pp. 86 – 95.

Статья поступила в редакцию 26.03.2015 г.

Тюпина Екатерина Александровна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Миусская пл. 9), кандидат технических наук, доцент, специалист в области радиохимии, процессов дезактивации, получения новых сорбентов радионуклидов. E-mail: tk1972@mail.ru.

Сазонов Алексей Борисович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Миусская пл. 9), кандидат химических наук, доцент, специалист в области химии и технологии разделения изотопов, радиоэкологии. E-mail: absazonov@mail.ru.

Сергеечева Яна Владимировна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Миусская пл. 9), студент, специализируется в области материалов современной энергетики. E-mail: yanasergecheva@yandex.ru.

Шестаков Илья Андреевич — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Миусская пл. 9), студент, специализируется в области получения комбинированных матриц для отверждения жидких радиоактивных отходов. E-mail: iashestakov@ya.ru

Тучкова Александра Ивановна — Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара (Москва, 123098, ул. Рогова, д. 5а), инженер-технолог 1-й категории, специалист в области обращения с радиоактивными отходами. E-mail: altuchkova@mail.ru.

Никитин Антон Владимирович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Миусская пл. 9), аспирант, специалист в области обращения с радиоактивными отходами и радиохимии. E-mail: nikitin_89@mail.ru.

Use of thermally expanded graphite for the cementation of spent oils containing cesium and tritium

**E. A. Tyupina, A. B. Sazonov, Ya. V. Sergeecheva, I. A. Shestakov,
A. I. Tuchkova, A. V. Nikitin**

Thermally expanded graphite (TEG) can be used for the solidification of spent radioactive oils which are accumulated at nuclear facilities. TEG synthesized in the scope of this work retains the properties of a bulk material while being saturated with oil up to the ratio of 20 grams of oil per 1 gram of TEG. Such ratio allows avoiding the effect of moisturizing cement particles with oil which inhibits the formation of cement monolithic structure. As a result the compounds containing up to 27 vol. % of oil possess the required strength limit. Cesium-137 and tritium effective diffusion coefficients were calculated according to the experimental data. For both of the radionuclides these diffusion coefficients are found to be $(1,4 - 1,6) \cdot 10^{-13}$ m²/s in regard of compounds containing no additives. The reason for this is the type of molecular movement inside the curly transport pores of TEG determined by its structure. For tritium these diffusion coefficients decrease with time. Cesium-137 leaching rate does not exceed the limit of national standard in case 6 mass % bentonite is added to the compound. The use of other mineral and organic additives has no positive impact and even increases cesium-137 leaching rate. Tritium leaching rate is not affected by the use of additives (including bentonite).

Key words: radioactive oils, cesium, tritium, cement compounds, thermally expanded graphite, mechanical strength, diffusion coefficient, leaching rate.

Tyupina Catherine — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya sq., Moscow, 125047), Ph. D., assistant professor at High-energy chemistry and radioecology department. Specializes in radiochemistry, deactivation processes, synthesis of new materials for sorption of radionuclides. E-mail: tk1972@mail.ru.

Sazonov Alexey — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya sq., Moscow, 125047), Ph. D., assistant professor at High-energy chemistry and radioecology department, specializes in chemistry and technology of isotope separation, radioecology. E-mail: absazonov@mail.ru.

Sergeecheva Jana — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya sq., Moscow, 125047), student at High-energy chemistry and radioecology department. Specializes in materials of modern energetics. E-mail: yanasergeecheva@yandex.ru.

Shestakov Ilya — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya sq., Moscow, 125047), student at High-energy chemistry and radioecology department, specializes in synthesis of combined matrixes for solidification of liquid radioactive waste. E-mail: iashestakov@ya.ru.

Tuchkova Alexandra — A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (5a, Rogova st., Moscow, 123098), 1-st category technology engineer, specializes in radioactive waste management. E-mail: altuchkova@mail.ru.

Nikitin Anton — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya sq., Moscow, 125047), graduate student at High-energy chemistry and radioecology department. Specializes in radioactive waste treatment and radiochemistry. E-mail: nikitin_89@mail.ru.