

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ

В. А. Королев, Н. Т. Казаковский, Д. С. Орлов

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИЭФ», Саров

Введение

На предприятиях и в научных лабораториях, ведущих работы с материалами, содержащими тритий, происходит образование жидких радиоактивных отходов (ЖРО) подлежащих захоронению, в частности радиоактивного вакуумного масла. Перед захоронением ЖРО, необходимо провести кондиционирование. Одной из целей кондиционирования является уменьшение возможности распространения радионуклидов при переработке, хранении, транспортировании и захоронении. Кондиционированные радиоактивные отходы (РАО) должны иметь твердое агрегатное состояние, характеризующееся оптимальной устойчивостью к радиационному, механическому, химическому, тепловому и биологическому воздействиям. Необходимость отверждения жидких радиоактивных отходов перед отправкой на захоронение установлена правилами [1].

В настоящее время существует два основных подхода к кондиционированию содержащих тритий нефтяных масел – это сжигание и отверждение с использованием связующих смесей на цементной основе [2, 3]. Сжигание загрязнённого тритием масла является технологически сложным и может быть реализовано только в условиях специальных производств. При отверждении с использованием связующих смесей, масло не растворяется в получаемом компаунде, а сорбируется пористыми компонентами, что при растрескивании конечного блока не исключает выход масла в окружающую среду. Кроме того, описанные процессы энергоёмки, продолжительны по времени, требуют

наличия высокотехнологичного оборудования и обеспечения мер безопасности при транспортировке к месту проведения работ по кондиционированию. Указанные причины вызвали необходимость в разработке простого, легко реализуемого в лабораторных условиях, способа отверждения отработанного радиоактивного нефтяного (вакуумного) масла. На основании анализа литературных данных нами был предложен способ отверждения радиоактивного вакуумного масла путём смешивания с жидким парафином и последующим охлаждением. На предложенный способ отверждения имеется решение о выдаче патента от 18.04.2016 г. № 2015109213.

Поставленные задачи

В процессе разработки методических подходов по кондиционированию ЖРО, были проведены исследования по следующим направлениям:

- определение предела растворимости вакуумного масла в парафине и оптимального соотношения компонентов при проведении работ по отверждению;
- экспериментальная оценка выделения трития из отверждённого масла в процессе хранения;
- оценка агрегатного состояния отверждённого масла при температурных воздействиях, в том числе экстремальных, приводящих к размягчению смеси;
- исследование изменения объёма (плотности) отверждаемой смеси при плавлении;

– радиометрический контроль и основные аспекты соблюдения требований радиационной безопасности и охраны окружающей среды при проведении работ;

– оценка протекания процессов радиолитиза в отвержденном масле;

– исследование возможности выделения из отработанного вакуумного масла мелкодисперсных порошков радиоактивных материалов.

Описание проведенных исследований

На первом этапе работ проведено определение предела растворимости вакуумного масла в парафине. Для проведения эксперимента были подготовлены пять образцов массой по 15 г каждый, с различным соотношением вакуумного масла ВМ-1С (ТУ 38.1011187-88) и парафина нефтяного твердого (ГОСТ 23683-89). Соотношение компонентов в образцах представлено в таблице 1.

Таблица 1

Соотношение компонентов в образцах					
Номер образца	1	2	3	4	5
Содержание парафина, % вес.	40	50	60	70	80
Содержание масла, % вес.	60	50	40	30	20

Плавление образцов проводилось в алюминиевых формах с помощью галогенного нагревательного элемента при температуре 70 °С. После расплавления парафина образцы охлаждали до комнатной температуры. В образцах №№ 1,2,3, было отмечено выделение масла. С поверхности образца № 1 выделившееся масло было удалено при помощи марли, смоченной бензолом. После удаления избыточного масла вес образца составил 8,65 г, что соответствует соотношению: 69,4 % вес. парафина и 30,6 % вес. масла. После этого образец был повторно расплавлен и охлаждён. Выделения масла на поверхности не отмечено. Проведённые

эксперименты показали, что при температуре 70 °С вакуумное масло полностью растворяется в парафине с максимальным соотношением 70 % вес. парафина и 30 % вес. масла, образуя при комнатной температуре твердую, визуально однородную массу. Исходя из того, что данное соотношение является предельным, то при проведении дальнейших исследований, было выбрано соотношение 75 % вес. парафина и 25 % вес. вакуумного масла. Все работы проводились на смесях, в которых весовое соотношение парафина и масла соответствовало 3:1.

Естественно было предположить, что добавка масла, как жидкого компонента в парафин, снизит его температуру плавления (размягчения). Для оценки величины снижения проведены сравнительные измерения на специально подготовленных образцах. Образцы были изготовлены путём отливки исследуемых материалов в специальную форму и представляли собой пластины размером 10×35×3 мм. Четыре пластины были изготовлены из парафина, другие четыре пластины из смеси парафина и отработанного вакуумного масла. По одной пластине из парафина и отверждённой смеси размещались на опорных направляющих, сверху по центру пластин были установлены медные цилиндры массой по 12 г каждый (рис. 1а).

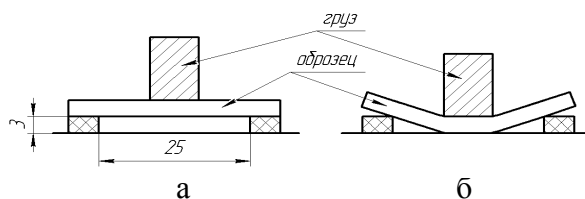


Рис. 1. Схема проведения исследования

Далее образцы располагали в алюминиевую форму и помещали в камеру контролируемого нагрева с помощью галогенного нагревательного элемента. Образцы нагревали до температуры 40 °С, выдерживали 10 мин, затем температуру увеличивали со скоростью 0,25 °С/мин до размягчения обоих образцов. В процессе нагрева образцов регистрировалась температура, при которой

образец под давлением груза деформировался, и происходило касание основания (рис. 16). Образец из отверждённой смеси в сравнении с образцом из чистого парафина деформировался при более низкой температуре. При этом, по результатам четырех последовательных измерений, разница температур размягчения образцов не превысила 2 °С, минимальная температура размягчения смеси составила 50 °С.

В условиях хранения отверждённое масло будет подвергаться температурным колебаниям. Нами был рассмотрен вопрос о стабильности смеси парафина и отработанного вакуумного масла при предельных температурных колебаниях, а именно в циклах плавление-отверждение. Для проведения исследований была подготовлена смесь парафина и отработанного вакуумного масла в количестве 80 г. Подготовленную смесь в химическом стакане нагрели до расплавления парафина, затем перемешали и охладили до комнатной температуры. Полученная отверждённая смесь имела равномерный цвет и однородную консистенцию без видимых следов расслоения. Далее полученную смесь без перемешивания расплавили и охлаждали еще девять раз. После проведения десяти циклов плавление – отверждение, внешний вид образца не изменился, что указывает на его хорошую термическую стабильность.

При практической реализации предлагаемого способа возникает вопрос об изменении объёма (плотности) отверждаемой смеси при плавлении, что важно для выбора вместимости контейнера, в котором предполагается проведение процесса. Для определения плотности в мерный цилиндр был помещён образец смеси парафина и вакуумного масла массой 34 г. Образец был помещён в жидкостной циркуляционный термостат РЕОМ и расплавлен при температуре 75 °С. Объём смеси в жидком состоянии составил 41 см³, плотность составила 0,83 г/см³. После отверждения, от полученной смеси был отобран компактный образец массой 3,62 г и при температуре 25 °С была

измерена его плотность на газовом пикнометре. Значение плотности отверждённой смеси составило 0,91 г/см³. Таким образом, при расплавлении смеси парафина и масла происходит увеличение объёма на ~10 %, что необходимо учитывать при проведении работ по утилизации.

Одной из важнейших характеристик отверждённого масла является скорость десорбции трития (компонентов, содержащих тритий) из образца в окружающую среду. Эта характеристика нами была экспериментально измерена. Для проведения измерений была собрана лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 2.

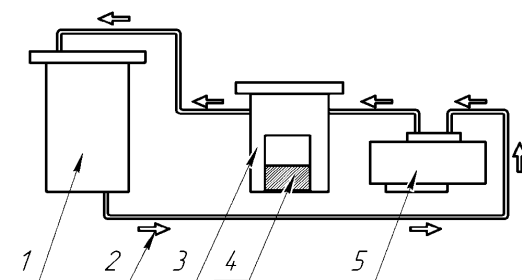


Рис. 2. Схема исследовательской установки:

1 – ионизационная камера, 2 – направление циркуляции потоков газа в установке, 3 – ячейка для образца, 4 – образец, 5 – мембранный насос

Установка представляла собой замкнутый контур, состоящий из: ионизационной камеры, ячейки для исследуемого образца и мембранного насоса с производительностью ~4 л/мин. При работе насоса воздух, после прохождения ячейки с образцом, направлялся в ионизационную камеру объемом 20 литров и далее по замкнутому циклу на образец. Ионизационный ток камеры измеряли прибором ДРГ2-04. Относительная погрешность измерения удельной активности трития в объеме установки, в интервале $3,7 \times 10^2 - 3,7 \times 10^3$ Бк/л составила не более 20 %. Общий объём контура составлял ~27 л.

Перед проведением измерений в течение 1 часа проводилась продувка ионизационной камеры воздухом рабочего помещения до установления постоянного значения

показаний прибора ДРГ2-04. После продувки проводили измерения удельной активности в контуре с исследуемым образцом. Для проведения первого этапа эксперимента в стеклянный стакан было отобрано 3 г отработанного, загрязненного тритием вакуумного масла ВМ-1С. Площадь поверхности масла составила 7 см². Образец (4) был помещен в ячейку (3) в составе лабораторной установки. Затем проводились измерения удельной активности газовой среды при включенном насосе. После проведения измерений образец был извлечен из ячейки, установка была продута атмосферным воздухом в течение 1 часа.

Для проведения второго этапа эксперимента образец масла был отверждён, для чего в образец было добавлено 9 г парафина. Далее, полученную смесь подвергли нагреву до плавления парафина. После охлаждения до комнатной температуры образец вновь был помещен в ячейку установки и были повторно проведены измерения радиационной активности. Результаты проведённых измерений представлены на рис. 3.

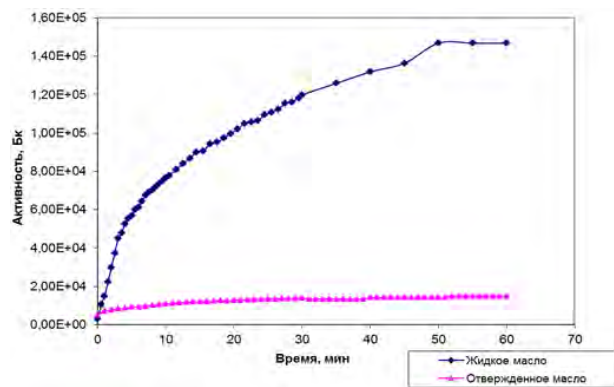


Рис. 3. Изменение удельной активности в замкнутом контуре с образцами жидкого и отвержденного вакуумного масла, загрязнённого тритием

Как видно из приведенных на рис. 3 результатов, достигнутая за 1 час удельная активность в опыте с жидким образцом более чем на порядок выше, чем в опыте с образцом после отверждения. Причем, наибольшая скорость роста уровня активнос-

сти наблюдается на начальной стадии эксперимента. При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что ионизационная камера вносит искажения в форму переходного процесса за счет своей инерционности. Инерционность камеры обусловлена тем, что для установления ее показаний, при переходе с одного постоянного уровня на другой, требуется не менее 4–5 кратного обмена газа внутри неё [4]. В нашем случае, при расходе газа 4 л/мин и объеме ионизационной камеры 20 л это время составляет 20–25 минут. С учетом этого обстоятельства из полученных данных можно оценить среднюю скорость роста объёмной активности воздуха над поверхностью образцов для временного интервала 20–60 минут. Удельная скорость роста активности в контуре за счет десорбции тритийсодержащих компонентов из образцов составляет:

- для масла в жидком состоянии: ~160 Бк/(см²×мин);
- для отвержденного масла: ~6,1 Бк/(см²×мин).

Для оценки скорости десорбции тритийсодержащих компонентов из образца отвержденного масла при хранении, измерения удельной активности в контуре проводились еженедельно, на протяжении двух месяцев. В течение указанного срока изменения активности в контуре не отмечалось. Образец был извлечен из ячейки и проведен его визуальный осмотр, который показал, что внешний вид образца не изменился, маслоотделения на поверхности образца не наблюдалось. С учетом чувствительности измерителя ионизационного тока камеры ДРГ2-04 равной ~37 Бк/л, скорость роста удельной активности по результатам измерений в течение двух месяцев не превышает величину $\sim 7 \times 10^{-5}$ Бк/(см²×мин). Значительное снижение скорости выделения тритийсодержащих компонентов можно объяснить тем, что десорбция происходит из тонкого поверхностного слоя, который достаточно быстро обедняется, а диффузия к поверхности новых тритиевых составляющих

затруднена. Подобные длительные измерения для жидких образцов загрязненного масла не проводились по соображениям радиационной безопасности. Очевидно, что в жидком образце за счет диффузионных процессов будет происходить обновление состава поверхностного слоя, из которого тритий поступает в окружающую среду.

На практике, предложенные методические подходы по отверждению загрязненного тритием вакуумного масла были реализованы в рамках ПСР проекта «Сокращение затрат на эксплуатацию и утилизацию вакуумных насосов при работе с радиоактивными материалами». При реализации данного проекта были проведены работы по отверждению 1 кг отработанного вакуумного масла, загрязненного тритием. Все работы проводились под контролем дозиметрической службы РФЯЦ-ВНИИЭФ.

Постоянный радиометрический контроль является основополагающим мероприятием, направленным на соблюдение требований радиационной безопасности и охраны окружающей среды при проведении работ по отверждению вакуумного масла, загрязненного тритием. Тритий является радионуклидом с высокой миграционной способностью, что влечет за собой необходимость проводить непрерывный мониторинг воздушной среды помещения где проводятся работы, в вентиляционном выбросе технологических линий, контроль уровня загрязненности поверхностей, а так же обеспечение мер, направленных на недопу-

щение переоблучения персонала. Радиометрический контроль проводимых работ обусловлен необходимостью подтверждением безопасности проводимых операций, как для персонала, так и для окружающей среды в целом. Для оценки возможных негативных последствий, являющихся следствием проводимых работ, предварительно были проведены исследования, направленные на проведение детального анализа сложившейся радиационной обстановки в рабочем помещении.

Исследования проводились по следующим параметрам:

- объемная активность НТ, НТО в воздухе рабочего помещения;
- объемная активность НТ, НТО в вентиляционном выбросе;
- уровень загрязненности поверхностей помещения НТО;
- дозы внутреннего облучения персонала.

Результаты измерений объемной активности НТ, НТО при анализе сложившейся радиационной обстановки до проведения работ и радиометрического контроля в ходе работ по замене радиоактивного масла приведены в табл. 2.

Результаты расчета средней почасовой объемной активности в воздухе рабочего помещения (A_0) и усредненной объемной активности в день проведения работ относительно усредненного фонового значения, определенного за последние три месяца, представлены на рис. 4.

Таблица 2

Результаты измерений объемной активности НТ, НТО

Место контроля	Результаты измерений до проведения работ		Результаты измерений в ходе проведения работ		Контрольный уровень ($КОА^3$), Бк/м ³
	Средняя $ОА^3$, Бк/м ³	Максимальная $ОА^3$, Бк/м ³	Средняя $ОА^3$, Бк/м ³	Максимальная $ОА^3$, Бк/м ³	
в воздухе рабочего помещения	1,00E+04	2,00E+04	8,40E+03	1,26E+04	3,70E+05
в вентиляционном выбросе	1,80E+04	3,10E+04	1,80E+04	6,03E+04	

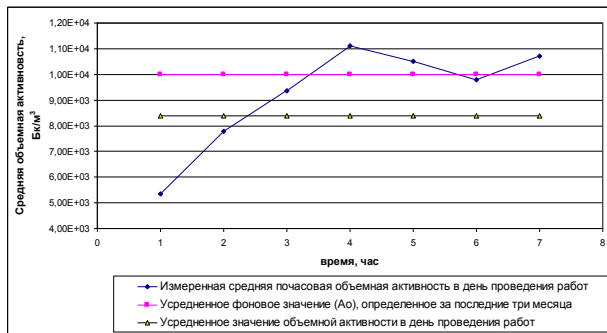


Рис. 4. Результаты расчета средней почасовой объемной активности в воздухе рабочего помещения во время проведения работ

Как видно из приведенного графика, несмотря на то, что наблюдалось незначительное превышение средней почасовой объемной активности относительно фонового уровня в воздухе рабочего помещения, усредненная объемная активность за день проведения работ была ниже, чем среднее фоновое значение за последние три месяца. Максимальное значение объемной активности в помещении составило $1,26E+04$ Бк/м³, что в ~ 30 раз меньше контрольного уровня для данного помещения, который составляет $3,70E+05$ Бк/м³.

Уровень загрязненности поверхностей помещения НТО приведен в табл. 3.

Измерение дозы внутреннего облучения персонала, участвовавшего в проведении работ, проводилось на низкофоновом жидкостном сцинтилляционном альфа-бета радиометре спектрометрическом «TRI-CARB 3110 TR/SL». По результатам лабораторных измерений до и после проведения работ по отверждению радиоактивного масла, доза внутреннего облучения персо-

нала оказалась ниже чувствительности измерения прибора.

По результатам проведенных анализов поверхностное загрязнение внешней поверхности контейнера, подготовленного к передаче оператору по обращению с РАО, составило $0,6$ Бк/см², что в ~ 33 раза меньше установленного контрольного уровня поверхностного загрязнения упаковки для отправки в сторонние организации, который составляет $20,0$ Бк/см².

При взаимодействии ионизирующего излучения с веществом происходят процессы деструктивного характера или радиолиз. При радиолизе органических соединений происходит разрыв связей С-С, С-Н и связей углерода с функциональными группами, в результате чего появляются радикалы нескольких типов, при взаимодействии которых образуются соединения, как с меньшим, так и с большим числом углеродных атомов, чем в исходной молекуле. Число образующихся при радиолизе соединений, как правило велико. При радиолизе пентана, например, образуется более 17 соединений, кроме того, происходит дегидрирование с образованием водорода и соединений с двойной связью. Основным газообразным продуктом радиолиза органических соединений, особенно алканов, является водород. При введении в облучаемое вещество акцептора радикалов, например, гексилметакрилата выход водорода снижается в несколько раз, до определенного предела [6].

Количественной характеристикой радиационно-химических превращений является радиационно-химический выход G, который

Таблица 3

Результаты измерений загрязненности поверхностей помещения НТ, НТО

Место контроля	Результаты измерений до проведения работ		Результаты измерений после проведения работ		Контрольный уровень (КЗ ³), Бк/см ²
	Средняя, Бк/см ²	Максимальная, Бк/см ²	Средняя, Бк/см ²	Максимальная, Бк/см ²	
Рабочее помещение	1,60	3,80	0,80	1,30	74,00

представляет собой число молекул, ионов, атомов, свободных радикалов и т. п., образующихся (или расходующихся) при поглощении веществом 100 эВ энергии ионизирующего излучения. Значение радиационно-химического выхода водорода $G(H_2)$ для различных соединений отличаются друг от друга. Рассматриваемая система (парафин-масло) имеет сложный химический состав, основными компонентами которой являются насыщенные углеводороды. Для упрощения дальнейших оценок будем считать, что смеси парафин-масло представляют собой насыщенные углеводороды усредненного состава $C_{27}H_{56}$ и молекулярной массы 380 у.е. По данным, представленным в работе [7], для предельных углеводородов можно принять среднее значение выхода $G(H_2) = 5$.

Для предельных углеводородов с прямой цепью количество продуктов радиолитического распада с числом атомов углерода меньше, чем в материнском соединении, уменьшается по мере возрастания длины цепи и одновременно повышается доля высокомолекулярных продуктов. Таким образом, излучение в данном случае увеличивает средний молекулярный вес углеводородов, что легко заметить по изменению физических свойств облучаемого материала. Например, в жидких системах появляются нерастворимые гели, а у твердых соединений возрастает температура плавления [7].

На основании приведенных данных можно провести оценку предельного количества водорода, образующегося при полном распаде трития в рассматриваемой смеси парафина и загрязненного тритием вакуумного масла. При проведении оценок влиянием акцепторов радикалов пренебрежем, кроме того будем считать, что вся энергия распада передается смеси.

Рассмотрим процесс радиолитического распада при длительном хранении на примере образца массой 1 кг. Массы компонентов в образце: масло – 250 г, парафин – 750 г. По данным работы [5] максимальное содержание трития в масле насосов, используемых для от-

качки чистого трития, может составлять величину $3,7 \times 10^{11}$ Бк/кг. Рассматриваемый образец смеси будет иметь максимальную активность $\sim 1,2 \times 10^{11}$ Бк, и при радиационно-химическом выходе $G(H_2) = 5$, максимальная скорость образования водорода в образце на начальном этапе хранения будет определяться уравнением:

$$v = N \times K \times G(H_2) \quad (1),$$

где:

v – скорость образования водорода, молекул/с;

N – количество трития в образце, Бк;

K – коэффициент, равный средней энергии распада, деленной на 100эВ, в нашем случае, $K = 56$.

При подстановке в (1) численных значений и дальнейших преобразованиях получаем, что максимальная скорость образования водорода составляет величину $\sim 0,1 \text{ см}^3/\text{сутки}$, и далее будет снижаться в соответствии с законом радиоактивного распада.

Удельная активность трития составляет $9,73 \times 10^{12}$ Бк/см³ [8], отсюда, образец активностью 10^{11} Бк будет содержать $1,14 \text{ см}^3$ чистого трития. Как следует из приведенных выше данных, при распаде двухатомной молекулы трития в результате радиолитического распада произойдет образование $56 \times 5 \times 2 = 560$ молекул водорода. Таким образом, через 100 лет хранения, при практически полном распаде $1,14 \text{ см}^3$ трития, произойдет образование 638 см^3 водорода. При проведении настоящей оценки было сделано предположение о том, что состав смеси соответствует соединению $C_{27}H_{56}$, отсюда образец смеси массой 1кг должен содержать ~ 1650 л водорода. С учетом этого можно считать, что при практически полном распаде трития произойдет выделение всего $\sim 0,05\%$ водорода, находящегося в образце.

Для проведения оценок предельного количества водорода, образующегося при радиолитическом расходе образца тритийсодержащего масла в течение заданного вре-

мени хранения можно пользоваться соотношением:

$$V_{H_2} = Q (1 - e^{-\lambda \times \tau}) \times 56 \times 5 \times 3,7 \times 10^{10} \times 2 / 2,63 \quad (2),$$

где:

V_{H_2} – объем водорода, см³;

Q – количество трития в образце, Бк;

λ – период полураспада трития, год⁻¹;

τ – время хранения, год.

Свободный объем предполагаемого контейнера для хранения с помещенной в него смесью составляет ~380 см³. Если исключить проникновение водорода из контейнера, то избыточное давление водорода в нем на момент практически полного распада трития составит ~1,7 атм. В реальности крышка и корпус контейнера уплотняются резиновой прокладкой, коэффициент проницаемости водорода через резину достаточно высок. По данным, приведенным в [5, стр. 33], для нитрильной резины он составляет $(0,52-1,7) \times 10^{-6}$ см³см/(см²×с×МПа). Оценки показывают, что предельное давление в контейнере не превысит 0,11 МПа, при этом избыточный водород будет выходить в атмосферу через резиновую прокладку с максимальной удельной скоростью 0,1 см³ /сутки × кг смеси. Как отмечалось выше, выделение водорода можно снизить в несколько раз, путем использования соответствующих добавок [7]. Этот вопрос должен рассматриваться исходя из требований, предъявляемым к отходам, для конкретных мест хранения / захоронения.

Исследование возможности выделения из отработанного вакуумного масла мелкодисперсных порошков радиоактивных материалов

При проведении работ с мелкодисперсными порошками тритидов металлов и сплавов на различных технологических установках возможен вынос порошка через вакуумную магистраль и накопление его в масле вакуумного насоса. Присутствие порошков тритидов в масле вакуумных насосов ведет к ухудшению характеристик насоса по остаточному давлению, ускоряет износ деталей, повышает уровень радиационного загрязнения насоса и вытяжной систе-

мы, что в конечном итоге может приводить к повышению объемной активности в воздухе рабочих помещений и, как следствие, к превышению допустимых уровней облучения персонала.

Присутствие порошков тритидов в вакуумном масле существенно повышает удельную активность масла, что приводит к увеличению степени радиолиза, сопровождающегося выделением водорода. Проблема многократно обостряется в случае присутствия в отходах масла частиц, содержащих трансурановые элементы, обладающих высокоэнергетичным излучением. Исходя из выше изложенного, возникает необходимость разработки способа выделения из вакуумного масла мелкодисперсных радиоактивных частиц и последующей безопасной утилизации образовавшихся отходов.

Наиболее распространенным способом выделения из жидкости нерастворимых твердых материалов является фильтрование. В рамках решения поставленной задачи применение фильтрования затруднено потому, что вакуумное масло имеет вязкость, при которой фильтрование возможно только при создании разницы давлений на противоположных поверхностях фильтра, кроме того возникает проблема утилизации самих фильтров.

Масло с распределенными в нем частичками тритидов, является дисперсной системой, состоящей из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (система т/ж). Особенности свойств дисперсных систем обусловлены наличием большой межфазной поверхности. В связи с этим, определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Согласно [9] по размеру частиц, дисперсную фазу можно разделить на три основных вида:

- грубодисперсные с размером частиц > 10⁻⁵ м;
- микрогетерогенные с размером частиц от 10⁻⁵ до 10⁻⁷ м;
- ультрамикрогетерогенные (коллоидные) с размером частиц от 10⁻⁷ до 10⁻⁹ м (1 – 100 нм).

Грубодисперсные и микрогетерогенные дисперсные системы визуально непрозрачны, в течение времени седиментируют в гравитационном поле, такие частицы легко задерживаются бумажными фильтрами. В коллоидных системах дисперсная фаза находится в состоянии кинетического равновесия с дисперсионной средой и частицы задерживаются только ультрафильтрами (мембранами), которые имеют сложную структуру и невысокий ресурс использования. В связи с этим процесс полной, многоступенчатой фильтрации дисперсной фазы с использованием фильтров, является технически сложным, дорогостоящим, по этой причине применение его при работе с радиоактивными материалами ограничено. Седиментацию коллоидных частиц можно проводить в центробежном поле, создаваемом при помощи центрифуг.

Если проводить обработку вакуумного масла со взвешенными частицами тритидов центрифугированием, то после завершения процесса частицы сконцентрируются на дне емкости с маслом. После разделения мы получим две фракции масла: чистое (свободное от взвешенных частиц) и с повышенным содержанием тритидов. При отверждении такого масла имеющаяся проблема радиолитического отхода только обострится. Для решения проблемы было предложено использовать кроме масла вторую (разделяющую) жидкость, в которой при центрифугировании происходило бы концентрирование твердых частиц, и отверждение которой в лабораторных условиях не вызвало бы трудностей.

В качестве разделяющей жидкости для масла с распределенными в нем твердыми частичками было предложено использовать воду. Эти две жидкости не смешиваются между собой, после локализации тритидов в воде, возможно безопасное их разделение и связывание в твердую матрицу с использованием простых известных технологий. Относительно возможного химического взаимодействия между водой и радиоактивным материалом можно сказать, что в каждом

конкретном случае потребуются рассмотрение этого вопроса, а при необходимости и дополнительные исследования. Но прежде всего, необходимо заметить, что частицы материала, перешедшие в воду, будут покрыты гидрофобной пленкой масла, а время их нахождения в воде до связывания последней в твердую матрицу будет ограничено несколькими часами.

При переходе в воду твердые частицы должны будут преодолевать силу поверхностного натяжения воды. По данным [10], коэффициенты поверхностного натяжения на границе жидкость / воздух составляют: вода = 73 мН/м, масло 32 мН/м. Согласно правилу Антонова [10] межфазовое натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом или собственным паром) в условиях взаимного насыщения. Соответственно, межфазовое натяжение на границе масла и воды будет составлять ~41 мН/м. Другими словами переход частицы материала через границу раздела фаз потребует меньшей энергии, чем для их перехода с поверхности воды в объем.

Были проведены модельные испытания образцов отработанного вакуумного масла, в которые добавлялся мелкодисперсный порошок гидрида титана. После центрифугирования, порошок сконцентрировался в воде. Разделение жидкостей провели путем замораживания воды. Воду вместе с находящимся в ней гидридом отвердили с использованием порошков MgO и KH_2PO_4 , взятых в соотношении, необходимом для образования кристаллогидрата состава $KMgPO_4 \times 6H_2O$ [11]. Очищенное масло отвердили с помощью парафина.

Анализ полученных результатов показал их принципиальную применимость для утилизации масел, загрязненных мелкодисперсными порошками различных радиоактивных материалов (не тритидов). Тем не менее, при соблюдении общей направленности предложенного методического подхода, в каждом конкретном случае будут

существовать особенности, требующие дополнительных исследований.

По результатам проведенного литературного поиска было выявлено, что применение подобных подходов для кондиционирования жидких радиоактивных отходов, ранее не предлагалось. Предложенный в результате проведенных работ способ обладает всеми признаками новизны. В связи с этим подготовлено для экспертизы на патентоспособность техническое решение «Способ кондиционирования ЖРО путем седиментации твердой дисперсной фазы в центробежном поле на границе раздела фаз жидкость / жидкость».

Результаты

Проведённые исследования показали принципиальную возможность применения разработанных методических подходов для кондиционирования ЖРО отработанных вакуумных масел. К преимуществам разработанных методических подходов по сравнению с существующими можно отнести следующие основные моменты:

– отверждение РАО нефтяных масел по заявленному способу может проводиться в лабораторных или производственных условиях на местах их образования без использования высокотехнологичного специализированного оборудования;

– разработанный способ отверждения позволяет исключить необходимость хранения жидких радиоактивных отходов на местах их образования и транспортировки их к месту переработки и/или захоронения;

– получаемая при отверждении смесь является твердой, гидрофобной, стойкой к температурным колебаниям при нормальных условиях хранения, не склонной к расслоению и маслоотделению в процессе хранения;

– при реализации заявленного способа время отверждения сокращается с нескольких суток до нескольких часов, что значительно уменьшает радиационные риски для персонала;

– предложен методический подход, на основании которого будут разработаны соответствующие методики, позволяющие в лабораторных условиях проводить разделение фракций вакуумного масла и водно-масляных эмульсий, содержащих в своем составе мелкодисперсные порошки радиоактивных материалов для их последующей утилизации;

– по данным непрерывного радиометрического контроля обстановки в рабочем помещении при проведении работ по отверждению радиоактивного масла можно сделать вывод о том, что реализация предложенных методических подходов позволяет минимизировать влияние вредных факторов на персонал и окружающую среду при работе с радионуклидом, обладающим высокой миграционной способностью.

Заключение

По результатам проведенных исследований следует отметить тот факт, что после отверждения уменьшается категория опасности отходов. По данным работы [5] максимальная удельная активность вакуумного масла, используемого в работе диффузионных и форвакуумных насосов, при откачке тритийсодержащих сред из вакуумных систем и боксов составляет $\sim 3,7 \times 10^{12}$ Бк/кг. Согласно пункту 14.9 действующих санитарных правил [1], жидкие тритиевые радиоактивные отходы с указанной активностью являются высокоактивными. Масло, отвержденное по предлагаемому способу будет иметь активность $\approx 0,9 \times 10^{12}$ Бк/кг, что согласно пункту 14.10 тех же правил [1] соответствует категории «среднеактивные» твердые тритиевые РАО.

Следующим этапом проведения работ по практическому применению предложенных методических подходов, является проведение сбора данных как по РФЯЦ-ВНИИЭФ, так и по предприятиям отрасли о накопленном отработанном масле, находящемся на хранении. Выпуск методики по

кондиционированию отработанного радиоактивного масла в условиях конкретных производств и последующего тиражирования имеющейся технологии.

В процессе работ по отработке методических подходов для проведения кондиционирования ЖРО, содержащих тритий, было оформлено четыре объекта интеллектуальной собственности: одно изобретение и три заявки на изобретение.

Список литературы

1. Радиоактивные отходы. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002) СП 2.6.6.1168-02 п.10.2.8.

2. «Способ обработки жидких радиоактивных отходов» Патент RU № 2046410, публ.20.10.1995, G21F 9/16.

3. «Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральные масла и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления» Патент RU № 2317605, G21F9/16, публ. 20.02.2008.

4. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирую-

щих излучений. Под ред. В. И. Гришмановского. Т.1 Организация и методы контроля. М., Атомиздат, 1980.

5. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 180.

6. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Под ред. В. И. Гришмановского. Т.1 Организация и методы контроля. М., Атомиздат, 1980, стр.113.

7. Ан. Н. Несмеянов Радиохимия, М., «Химия», 1978, стр. 126–127.

8. Дж. Спинкс, Р. Вудс. Введение в радиационную химию. М., «Атомиздат», 1967, стр. 277.

9. «Методические разработки к практикуму по коллоидной химии» под ред. Н. М. Задымовой, Н. И. Ивановой, 2012.

10. «Процессы на поверхности раздела фаз» Л. В. Адамова, ИОНЦ «Нано технологии и перспективные материалы», Екатеринбург, 2007.

11. Техническое решение «Способ отверждения воды, содержащей тритий с использованием калий-магний фосфатной керамики», Н. Т. Казаковский, В. А. Королев, С. Е. Леваков и др.